

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平9-500485

(43)公表日 平成9年(1997)1月14日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	
H 0 1 M 10/40		7738-4K	H 0 1 M 10/40	Z
2/16		9351-4K	2/16	P
4/02		9351-4K	4/02	C
		9351-4K		D
4/64		9351-4K	4/64	A
			審査請求 有	予備審査請求 有 (全 26 頁)

(21)出願番号 特願平7-515605  
 (86)(22)出願日 平成6年(1994)11月2日  
 (85)翻訳文提出日 平成8年(1996)5月30日  
 (86)国際出願番号 PCT/US94/12641  
 (87)国際公開番号 WO95/15589  
 (87)国際公開日 平成7年(1995)6月8日  
 (31)優先権主張番号 08/160, 018  
 (32)優先日 1993年11月30日  
 (33)優先権主張国 米国 (US)  
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, CN, JP, VN

(71)出願人 ベル コミュニケーションズ リサーチ,  
 インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国 07960 ニュージャージー  
 州, モーリスタウン, サウス ストリー  
 ト 445  
 (72)発明者 ゴッツ, アントニ, エス.  
 アメリカ合衆国 07753 ニュージャージー  
 州, ティントン フォールズ, ダンベリ  
 ー ロード 46  
 (74)代理人 弁理士 谷 義一 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電解質活性可能なリチウムイオン再充電可能電池セルおよびその製造方法

## (57)【要約】

可塑化されたポリマーマトリックス組成物の層として形成されたりチウムイオン再充電可能な電池セル電極 (13、17) および電解液/セパレータ (15) 要素を、積層して、一体の電池セル構造体を形成する。この構造体を、無期限に保存することができる。その理由は、湿気に敏感なりチウム塩を典型的に備える電解液が本質的に、全く存在しないからである。電池が使用される前に、ポリマー組成物の可塑剤を、選択的溶液で抽出することによって取り除き、簡単な液浸によってリチウム塩電解液で置き換える。次いで、このようにして活性化した電池を、通常の方法で充電してもよいし、再充電してもよい。

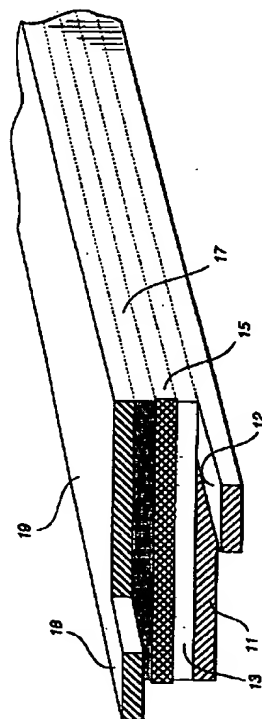


FIG. 1

**【特許請求の範囲】**

1. 正極要素、負極要素、およびそれらの間に配列されたセパレータ要素を備え、それぞれの前記要素は、柔軟で自立性ポリマーマトリックスフィルム組成物を備え、そしてそれぞれの前記要素は、それぞれの界面間で隣接する要素に結合して一体の柔軟な積層構造体を形成していることを特徴とする再充電可能な電池構造体。

2. 前記セパレータ要素フィルムが、最初はポリマー材料とその可塑剤20から70重量%とを含む組成物を含み、すくなくとも前記可塑剤の部分を取り除き、電池電解液で置き換えられていることを特徴とする請求項1に記載の再充電可能な電池構造体。

3. 前記セパレータ要素組成物が、8～25重量%のヘキサフルオロプロピレンとビニリデンフルオライドのコポリマーを備えることを特徴とする請求項2に記載の再充電可能な電池構造体。

4. 前記セパレータ要素組成物が、ヒュームドアルミナおよびシラン化したヒュームドシリカから選択した無機充填剤を前記コポリマーに基づいて10～30重量%備えたことを特徴とする請求項3に記載の再充電可能な電池構造体。

5. 前記正極要素組成物が、前記セパレータ要素ポリマー材料のマトリックスに均質に分布されたりチウム挿入化合物を備えたことを特徴とする請求項3に記載の再充電可能な電池構造体。

6. 前記負極要素組成物が、炭素挿入化合物または前記セパレータ要素ポリマー材料のマトリックスに均質に分布された低圧リチウム挿入化合物からなるグループから選択された化合物を備えることを特徴とする請求項5に記載の再充電可能な電池構造体。

7. 負極および正極との間にセパレータ要素を配置することを備える再充電可能な電池構造の製造方法であって、前記セパレータ要素は、最初はポリマー材料およびその20～70%の可塑剤を備え、前記方法はさらに下記工程を備えることを特徴とする：

a) 前記セパレータ要素から前記可塑剤の少なくとも一部分を抽出し、

b) 前記抽出された可塑剤を電解液で置き換える。

8. 順番に、正極集電体要素、正極要素、セパレータ要素、負極要素、および負極電流コレクター要素を配列する工程を備える再充電可能な電池構造の製造方法であって、

a) それぞれの前記集電体要素が、柔軟な導電性箔を備え、

b) それぞれの前記電極およびセパレータ要素が、柔軟で、自立性のポリマーマトリックスフィルム組成物を備え、そして

c) 前記方法が、さらに、熱および圧力を用いて、それぞれの界面間で隣接する要素に前記要素を結合させ、一体の積層構造を形成させる工程を備えたことを特徴とする方法。

9. a) 前記集電体要素箔の少なくとも一つが、目の粗いメッシュグリッドを備え；

b) 前記セパレータ要素組成物が、8～25重量%のヘキサフルオロプロピレンとビニリデンフルオライドのコポリマーを備え、そしてそれに均質に

分布された前記コポリマーの20～70重量%の有機溶媒を有し；

c) 前記正極要素組成物が、前記セパレータ要素ポリマー材料のマトリックスに均質に分布されたリチウム内位添加化合物を備え、

d) 前記負極要素組成物を前記セパレータ要素ポリマー材料のマトリックスに均質に分布した炭素内位添加化合物を備え、かつ

e) 前記方法がさらに、少なくとも前記可塑剤の部分をリチウム電池電解液に置き換える工程を備えた

ことを特徴とする請求項8に記載の方法。

10. a) 前記可塑剤の部分を、前記積層構造から抽出し；かつ

b) 前記抽出した積層構造を、前記抽出した構造に前記溶液の液浸をするのに十分な時間、前記電解液と接触させる

ことを特徴とする請求項9に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****電解質活性可能なリチウムイオン再充電可能電池セルおよびその製造方法****発明の背景**

本発明は、ポリマーフィルム組成物の電極およびセパレータ膜を備えた電解セル、ならびにそのような電解セルの経済的な製造方法に関する。特に、本発明は、再充電可能なリチウム電池セルであって、電解液を含む中間セパレータ要素を備え、この電解液を通してソース電極材料からのリチウムイオンがその電解セルの充電／放電サイクルの間にセルの電極間を移動するようにしたものに関する。本発明は、イオンソース電極がリチウム化合物またはリチウムイオンを挿入することの可能な他の材料であり、および電極セパレータ膜がイオン移動を与えるような解離可能なリチウム塩の有機溶液の取り込みによってイオンの導電性をもつようになされたポリマーマトリックスを有するこの種の電解セルを製造するのに特に有用である。

我々の以前の調査研究（米国特許第5, 296, 318号）で、容易にリチウム塩の電解液を確保でき、室温より十分に低い範囲の温度にわたって機能を維持する、強く、柔軟なポリマー電解セルのセパレータ膜材料を発見した。これらの電解質膜は、機械的に組立てられた電池セル部品を有するセパレータ要素として通常のように用いられるか、または電極および電解質組成物の順次に塗布された層から構成された複合電池セルに用いられた。しかし、これらの実施の各々において、ポリマー電解質／セパレータ要素は、しばしばセルを組み立てるときに、リチウム電解質塩を含み、これらの塩の吸湿性に起因して、セル組立ての間、特別な環境条件を必要とした。

本発明は、セル製造の間に特別な環境制御を実質的に必要としない、これらの改良されたポリマー電解質膜および電極組成物の利用形態を提供する。さらに、結合した層を有する本発明の電池構造体は、電解質がより少なくてもいいが、電解質は従来の電池構造では大きい空隙において部分的に無駄になっていたものであるから、本発明のようにしたことにより、より経済的でかつ用途の広い電池セル製品を製造することができる。

### 発明の開示

本発明によるポリマー材料を利用した電解セル電極およびセパレータ要素は、ポリ（ビニリデンフルオライド）コポリマーマトリックスと相溶性有機溶媒可塑剤との組み合わせを含んでおり、柔軟で、自立性フィルムの形態の均質な組成を維持するものである。コポリマーは、約75から92重量%のフッ化ビニリデン（VdF）および8から25重量%のヘキサフルオロプロピレン（HFP）を含み、後者のコモノマーが、リチウム電解塩のための好ましい約40から60%の溶媒の保持を可能としながら、良好なフィルム強度を保証する程度までに、最終コポリマーの結晶化度を制限する範囲とする。溶媒含有量のこの範囲内で、最終的に5から7.5%の塩を含む混成体の電解質膜は、約 $10^{-4}$ から $10^{-3}$  S/cmという有効室温イオン導電度を生じるが、その膜は、セル漏れまたは導電度の損失を生じるかもしれない溶液のシミだしの証拠を示していない。

再充電可能な電池セルのような電解セルは、本発明によれば上述したPVdFコポリマー材料を含む組成物から塗布、押し出し等によって個別に作成された電極および電解セル要素の積層によって構成される。例えば、リチウムイオン電池の構成においては、アルミニウム箔またはグリッドの電流コレクタ層の上に、正電極フィルムまたは膜を被着するが、この膜は内位添加

電極組成物の分散液、例えば $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粉末をコポリマーマトリックス溶液中に分散したものの塗布層として個別に調製し、これを乾燥させて膜としたものである。VdF：HFPコポリマーおよび可塑剤溶媒の溶液を含む組成物の乾燥コーティングとして形成された電解質／セパレータ膜を、次に正電極フィルムの上に被着する。コポリマーマトリックス溶液に粉末炭素を分散した分散液の乾燥コーティングとして形成された負電極膜を、同様に、セパレータ膜層の上に被着し、そして銅コレクタ箔またはグリッドを、負電極層上に配置してセルの組立を完了する。この組立体を加圧下で加熱して、可塑化したコポリマーマトリックス成分同志、そしてコレクタグリッドに対して熱融合により接着し、それによりセルの要素の積層を行って、一体の柔軟な電池セル構造体を構成する。

この段階で、積層された構造体は、特にセパレータ膜層において、かなりの量

の均質に分布した有機可塑剤溶媒を備えているが、吸湿性電解質塩は全く存在しない。その結果として、「不活性な」電池セルを、成形またはさらなる処理の前後のいずれにおいても、雰囲気的水分との反応に起因する電解質の劣化を懸念することなく、周囲条件で保存することができる。電解質塩溶液を導入して電池セルを活性化し、最終の封止操作の間だけは、無水状態を維持するよう気を付ける必要があるが、これは乾燥した不活性ガス雰囲気中で効果的に達成することができる。

製造の最終段階で、電池をこのように活性化することが所望されるときは、積層セル構造体を、電解質塩溶液に浸すか、あるいは、その他の仕方で接触させて、電解質塩溶液がVdF:HFPコポリマー膜マトリックスの中に吸収されるようにしてそのような電解質塩溶液を含む、予備成形されたハイブリッド電解質／セパレータフィルムによってなされたのと実質的に同じイオン導電率の増加を得る。電解質溶液の吸収を促進するために、可塑剤溶媒の大部分をコポリマーマトリックスからあらかじめ取り除いておくのが好ましい。こ

れは、ジエチルエーテルまたはヘキサンのようなコポリマーに不活性で低沸点の溶媒であって要素の層のコポリマーマトリックスに大きく影響することなしに、可塑剤を選択的に抽出する溶媒にセルの積層体を液浸させることによって、積層操作の後であればいつでも容易に達成できる。ついで、抽出液媒を単に蒸発させるのみで、乾燥した、不活性な電池セルを得ることができる。

本発明の電池構造体は、液体電解液として使用されるいくつかの組成物のいずれを用いても、良好に活性化することができる。特に、電解液には炭酸ジメチル、ジエトキシエタン、炭酸ジエチル、ジメトキシエタン、および炭酸ジプロピルのような有機溶媒を使用することができる。また、活性化電解液の処分にあたり、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、および $\text{LiSbF}_6$ を含む他の有用なリチウム塩を約0.5と2Mとの間の溶液濃度で用いてもよい。その中でも特に有用性のあるものは、米国特許第5,192,629号公報に記載されている、 $\text{LiPF}_6$ の例外的な炭酸エチレン／炭酸ジメチル組成物および $\text{LiBF}_4$ との混合物である。

本発明の電池形成方法は、バッチまたは連続操作に容易に適応可能である。その理由は、電極および電解質／セパレータ膜要素およびコレクターグリッド箔を、積層組立体の前に形成したり、または糊付けしてもよく、またはそれらを、合流する膜材料ウェブから積層して後に所望に応じて成形したり、マニホールドするようにしてもよいからである。本発明の特に大きな利点は、そのような操作のすべてを、任意の分解し易い電解質塩を導入する前に、周囲条件で実施できるという事実に存する。

#### 図の簡単な説明

本発明を添付図面を参照して説明する：

図 1 は、本発明の典型的な積層リチウムイオン電池セル構造体の説明図である；

図 2 は、図 1 の積層リチウムイオン電池セルの容量を、充電／放電サイクルの回数関数として表したグラフである；

図 3 は、本発明の電池セル構造体を作製するための積層方法の説明図である；

図 4 は、本発明の多セル電池セル構造体の説明図である。

#### 発明の詳細な説明

図 1 に示すような、本発明の積層した再充電可能電池セル構造体は、目の粗いメッシュグリッドの形態であるのが好適な銅コレクタ箔 11 を有し、その上に、炭素または黒鉛のような内位添加可能な材料、あるいはポリマーバインダーマトリックス中に分散された  $\text{WO}_2$ 、 $\text{MoO}_2$  または  $\text{Al}$  のような低電圧リチウム挿入化合物を備えた負電極膜 13 を配置する。可塑化した  $\text{VdF}:\text{HFP}$  コポリマーの電解質／セパレータフィルム膜 15 を電極要素 13 の上に配置し、そしてポリマーバインダーマトリックス中に  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$  または  $\text{LiNiO}_2$  のような微細に分割したリチウム挿入化合物を分散した組成物からなる正電極膜 17 で覆う。アルミニウム製コレクター箔すなわちグリッド 19 で組立体を完成する。その組立体を、加熱・加圧下でプラテン（図示されていない）間でプレスして、そしてポリマーコンポーネントを柔らかくして接着し、そして膜とグリッド層を積層する。

セパレータ膜要素 15 は、一般に、前記ように 75% から 92% のビニリデン



フルオライド：8%から25%のヘキサフルオロプロピレン・コポリマ

ー (Kynar FLEXとしてAtochem North Americaから市販されている) および有機溶媒可塑剤を備える組成物から作製される。このようなコポリマー成分は電極膜要素の作製にも好適である。その理由は、次の積層体の界面融和性が確実になるからである。可塑化溶媒は、電解質塩の溶媒として慣用される種々の有機化合物、例えば炭酸プロピレンまたは炭酸エチレンならびにこれらの化合物の混合物の一つであってもよい。ジブチルフタレート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレートおよびトリスブトキシエチルホスフェートのようなより高い沸点の可塑剤化合物は、特に好適である。ヒュームドアルミナまたはシラン化したヒュームドシリカのような無機充填剤を用いてセパレータ膜の物理的強さおよび融解係数を増加させ、および組成物によっては、次の電解液の吸収のレベルを増加させることもできる。

ポリマー組成物のフィルムまたは膜を注入成形または形成するためのいかなる慣用の方法も、本発明の膜材料の作製に用いることができる。流体組成物の注入成形または塗布に、例えばメーター・バー (meter bar) またはドクターブレード装置 (doctor blade apparatus) を用いる場合には、組成物の粘性率は、通常、テトラヒドロフラン (THF)、アセトンなどのような速やかに蒸発する注入成型用溶媒を添加して、低下させる。このような塗膜は、通常、適度な温度で、風乾し、均質で可塑化したコポリマー組成物の自立性フィルムを作る。特にセパレータ要素として用いられる膜材料は、市販の形態の、すなわちビーズまたは粉末の形態のコポリマーを適量の可塑剤溶媒中で膨潤させ、そして加熱した（例えば、約130℃）プレートまたはローラー間で膨潤した塊をプレスするか、あるいは混合物を押し出して、形成してもよい。

組立てたセルの構造の積層体は、慣用の装置を用いて、同様に作成してもよい。予備成形されたり、糊付けされた組立体を、約120℃から160℃の温度で、オープンの中で、約 $3 \times 10^4$ から $5 \times 10^4$  Paの荷重をかけた

金属板間で短時間にわたって単にプレスするだけでもよい。コンポーネント膜の

連続ウェブが入手できる場合には、加熱したカレンダーローラーを用い操作を行ってもよい。

積層化に引き続いて、電池セル材料を、通常の条件下で、保存してもよい。これは、最終電池処理および活性化の前にいかなる長さの時間にわたっても、可塑体と共に、または選択した低沸点溶媒を用いて可塑剤を抽出した後の「乾燥した」シートとして、積層体を、よく知られている「ボタン」電池用のコインに打抜きしてもよいし、または柔軟な積層されたセル材料の長いシートを、絶縁体を間に介在させて巻回し、またはマニホールドして、保護用の閉鎖容器中に、活性化電解質溶液で封止された、小型で高密度の構造体を作ることでもある。

可塑化したコポリマーマトリックス、特にセパレータ層のそれは、電解質塩溶液を容易に吸収し、可塑剤溶媒を実際上除去するが、流体電解質の吸収を促進する可塑剤を抽出して流体電解質の吸収を促進することが好ましい。抽出した「乾燥した」電池セル積層体は認識できるボイドを有さない一方で、初期の可塑剤溶媒とほぼ等量の電解液の急速な吸収を促す溶媒回収「メモリー」を示すようである。このようにして、約  $10^{-3} \text{ S/cm}$  以下の所望のイオン導電率範囲を容易に達成することができる。

上述したモノマーの割合範囲内でVdF:HFPコポリマーを含む組成物を有する多数の電解質セル積層体を作製し、再充電可能な電池セルにおける使用に対する、電解質としての適性および物理的な適性をテストした。以下の実施例は、このような作製と用い方の例示である。

#### 実施例 1

コーティング組成物を、10 gのアセトンおよび1.5 gの炭酸プロピレン(PC)中に分子量約  $260 \times 10$

<sup>3</sup> (Atochem Kynar FLEX 2750) の85:15のVdF:HFPのコポリマー1.5 gを懸濁させて調製した。混合物を約50℃に温めて溶解を促進させ、時折攪拌して、幾時間かにわたって室温でその流動性をそのままに保った溶液を得た。この溶液を、約1.5 mm離れたドクターブレード装置を用いてガラス板上に流延して、約10分間にわたって室温において空気中で乾燥させた。得られた乾燥

して、透明で、強く、柔軟なフィルムをガラス基板から速やかに取り除き、分割してテストサンプルとした。いくつかのサンプルをジエチルエーテルを用いて完全に抽出して均質に分散したPC可塑剤溶媒を取り除いた。この溶媒は、約47.7重量%のレベルで、元のサンプル中に存在していたと計算された。保持されたままの可塑剤溶媒(PC)を有するそのようなフィルムは、ポリマー電解質/セパレータ膜材料の「湿った」形態を示し、セル電極要素と共に保存することができ、後で組み立てるのに便利である。PCをすでに抽出したテストサンプルは、膜材料の「乾燥した」形態を表す。

## 実施例 2

対照標準フィルム材料をPC可塑剤溶媒を加えなかった以外は、実施例1と同様に調製した。得られたフィルムは、透明で、強く、柔軟であるが、明らかに、可塑化したサンプルほど伸張性はない。「湿性」、「乾性」および対照標準フィルムのサンプルを数分間にわたって典型的な再充電可能なリチウム電池の電解液、すなわち炭酸エチレンおよび炭酸プロピレン(EC/PC)の1:1の混合材料中のLiPF<sub>6</sub>の1M溶液に浸した。次いで、サンプルを、拭いて表面に蓄積物した電解液を取り除き、検量し、PCおよびジエチルエーテルを用いて抽出して、吸収された電解液を取り除いた計算によると参照標準サンプルは約27%の電解液を吸収したのに対し、事前に膨張させてお

いた「湿性」サンプルは、約47%吸収した。これは、電解質に浸漬する前の膜中にPC可塑剤の元の量をほぼ完全に置換したものである。残りの「乾性」サンプルは、元のPC可塑剤を抽出して得られたものであるが、約37%の電解質溶液、つまり、対照標準サンプルよりほぼ40%多く吸収した。吸収容量のこの増加は、初期の可塑剤溶媒含有量によってフィルムに付与された膨潤「メモリー」を表示する。電解液に浸すことによって膨張された膜サンプルのイオン導電率を、例えば、Hewlett Packardのコンピューター制御HP4192A静電容量ブリッジのような慣用のテスト装置において5Hzから10MHzまでの振動数で操作して、通常の交流インピーダンス法によって導電率のテストをした。「湿性」、「乾性」および対照標準サンプルは、それぞれ約 $3 \times 10^{-4}$ 、 $9 \times 10^{-5}$ および $5 \times 1$

$0.5 \text{ S} / \text{cm}$ を示した。

### 実施例 3

テストサンプルをPC可塑剤溶媒の代わりにジブチルフタレート (DBP) を用いて、実施例 2 と同様に調製した。浸漬の間、「湿性」および「乾性」サンプルによる電解質の吸収は、PCサンプルに対して顕著に増加し、それぞれ、約 65% と 45% であった。サンプルのイオン導電率は、それに応じて増加し、それぞれ  $2 \times 10^{-3}$  と  $3 \times 10^{-4} \text{ S} / \text{cm}$  と測定された。

### 実施例 4

実施例 1 - 3 に従ったテストサンプルをアセトンにかわってテトラヒドロフラン (THF) を用いて調製した。電解質吸収およびイオン導電率の結果は、ほぼ同じであった。

### 実施例 5

用いてもよい他のフィルム形成技術を示すものとして、約 50 重量パーセントの実施例 1 の 85 : 15 のコポリマーを、等量のジブチルフタレート中でアセトンビヒクル溶媒なしで懸濁させ、ほぼ均等になるまで膨潤させた。このようにして得られた膨潤した塊を 0.15 mm くさびで分けられた磨かれたアルミニウム板間で 1 分間にわたって約 130°C でプレスした。室温に冷却した後、得られた透明で柔軟なフィルムシートは容易に板から取り除かれた。こうしてシートのサンプル部分をジエチルエーテルで抽出し、実施例 2 の電解質溶液中で再膨潤させると、約 40% の電解質溶液を確保でき、約  $1 \times 10^{-4} \text{ S} / \text{cm}$  のイオン導電率を示す電解質/セパレータ膜を生じた。

### 実施例 6

電解質/セパレータ膜コーティング溶液を、分子量約  $380 \times 10^3$  (Atochem Kynar FLEX 2801) の 88 : 12 の VdF : HFP コポリマー 2.0 g を約 10 g のアセトンに懸濁させ、この混合物にジブチルフタレート (DBP) 約 2.0 g を加えることによって調製した。完成した混合物を約 50°C に温め、溶解を促進させ、時折攪拌をして溶液を、数時間にわたって室温に放置した後、その流動性を保った材料を得た。この溶液の一部を約 0.5 mm に離したドクターブレー

ド装置を用いてガラス板土に塗布した。塗布したフィルムを約10分間にわたって室温で適度に乾燥空気を流しながら、コーティング密閉容器内で乾燥させると、容易にガラス板からはがれる透明で強くて壊れにくい弾性膜を生じる。フィルムは、乾燥重量が約 $0.1 \text{ kg/m}^2$ で、厚さが約 $85 \mu\text{m}$ であり、簡単に、約 $175 \times 45 \text{ mm}$ の方形のセパレータ要素に切断された。これらのフィルムをほとんど重量を失うことなく室内の周囲条件で数日間にわたって保存できた。

#### 実施例7

正極コーティング組成物の調製は、 $53 \mu\text{m}$ のふるいにかけた $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ （ここで、 $0 < x \leq 1$ である）（例えば、米国特許5,196,279号公報に記載された方法で調製された $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ） $10.5 \text{ g}$ 、実施例6のVdF:HFPコポリマー（FLEX2801） $2.8 \text{ g}$ 、ジブチルフタレート $4.3 \text{ g}$ 、Super-P導電性カーボン $1.125 \text{ g}$ およびアセトン約 $20 \text{ g}$ の混合物を $4000 \text{ rpm}$ で約10分間にわたって蓋で覆われたステンレス鋼ブレンダー中で均質化することによって行った。得られたペーストを、短時間混合容器を減圧してガス抜きをし、約 $1.1 \text{ mm}$ 離れたドクターブレード装置を用いてガラス板上に塗布した。塗布された層を、約10分間にわたって室温で適度の流速の乾燥空気を流しながらコーティング密閉容器内で乾燥させると、ガラス板から容易にはがれる強くて壊れにくい弾性フィルムを生じた。そのフィルムは、乾燥重量が約 $0.6 \text{ kg/m}^2$ で厚さが約 $0.3 \text{ mm}$ であり、簡単に、約 $165 \times 40 \text{ mm}$ の方形の電極要素に切断された。これらのフィルム要素を、ほとんど重量を失うことなく、室内の周囲条件で数日間にわたって保存できた。

#### 実施例8

負極コーティング組成物の調製は、（ボールミルにかけ、 $53 \mu\text{m}$ のふるいにかけた）商用石油コークス $7.0 \text{ g}$ 、実施例6のVdF:HFPコポリマー（FLEX2801） $2.0 \text{ g}$ 、ジブチルフタレート $3.12 \text{ g}$ 、Super-P導電性カーボン $0.37 \text{ g}$ およびアセトン約 $12 \text{ g}$ の混合物を $4000 \text{ rpm}$ で約10分間にわたって、蓋で覆われたステンレス鋼ブレンダー中で均質化して調製した。得られたペーストを、短時間混合容器を減圧してガス抜きをし、約 $0.6 \text{ mm}$ 離れたドク

ーブレード装置を用いてガラス板上に塗布し

た。塗布された層を、約10分間にわたって室温で適度の流速の乾燥空気を流しながらコーティング密閉容器内で乾燥させると、ガラス板から容易にはがれる強い弾性フィルムを生じた。そのフィルムは、乾燥重量が約 $0.3 \text{ kg/m}^2$ で、厚さが約 $0.2 \text{ mm}$ であり、簡単に、約 $165 \times 40 \text{ mm}$ の方形の電極要素に切断された。これらのフィルム要素を、ほとんど重量を失うことなく、室内の周囲条件で数日間にわたって保存できた。

#### 実施例9

再充電可能な電池構造を、前の実施例の方法で調製した部品の電極および電解質要素から容易に組み立てることができる。電極調製の条件を、コーティング組成物のコンシステンシーや塗布された層の厚さについて変えて、正極：負極結合体の活性内位添加化合物の重量比を、約1.5と2.5の間、好ましくは約2.2とすることができる。基本的な電池セル構造は図1に描いてあり、次の方法で堆積させた：

180 x 40 mmの集電体銅箔11を、好ましくは、約 $50 \mu\text{m}$ の厚さの目の粗いメッシュグリッドの形（例えば、Delker Corporationにより市販されているMicroGrid精密エキスパンデッド・ホイール）で、一端で耳きりしてタブ12を形成した。このタブ12は引き続き便宜なバッテリー一端末となる。次に、その結合した電極要素に対して付着させた際の密着性を増加させるために、グリッド11を、慣用の「銅色透明（copper bright）」溶液（稀硝酸と硫酸を混合した物）中に数秒間にわたって浸し、水ですすぎ、風乾し、実施例6のVdF：HFPの0.5%のアセトン溶液中に浸漬塗布し、風乾し、5～10秒間にわたって約 $350^\circ\text{C}$ でオープン加熱をすることによって表面浄化した。加熱工程を、VdF：HFPコポリマーおよびジブチルフタレートそれぞれ約3%の浸漬塗布溶液を用いることにより、省いてもよい。グリッド11をアルミニウムのような熱伝導性のよい材料の平らな剛性底板（図示

されていない）上に滑らかに置いた。

実施例8で調製されたような炭素負極要素13をグリッド11の上に載せ、実施例6で調製したような電解質／セパレータ要素15をその上に載せた。要素15がわずかに大きいため、組み立てられた電池構造の電極要素間に起こりうる心狂いおよび不所望の接触に対して保護される。実施例7で調製された正極17を、セパレータ要素16の上に載せ、アセトン中でサンプルを簡単初期洗浄液浸した以外はグリッド11と同様の方法で処理した集電体アルミニウム箔すなわちグリッド19を、電極17の上に載せ、横に配置した末端タブ18を与える。集電性要素の少なくとも1つが、好ましくは、目の粗いグリッド構造を有し、引き続いて起こる電池調製操作の間に抽出および活性化流体の通過を容易することに注目すべきである。

こうして得られた構造を、第2の類似した剛性板（示されていない）で覆い、組立体を、135℃のオープン内に置き、約24kgの荷重を加えて要素の異面間に約 $3.7 \times 10^4$  Paの圧力を与えた。組立体を、約30分間にわたってオープン内に置いておくと、板ひけ（plate sinks）での温度平衡を確定し、電池要素の適切な融解を達成する。このようにして、積層体の構造を、オープンから取りだし、重りを取り、一対の室温の金属板間に冷却した。最終の単一セル構造体に集電体グリッドの最適結合または埋設を確実にするために、約50μmの電解質／セパレータ組成物の膜（図示されていない）を、積層する前のグリッド要素に積層してもよいし、あるいは、好ましくは、約20μmの組成物のコーティングを、積層された構造体の表面に被着してもよい。

#### 実施例10

実施例9の電池構造体を、実施例2に記載したように、約25分間にわたって室温においてジエチルエーテル中で積層構造体を液浸し、層化した要素、

特に電解質／セパレータ15から実質的に全てのDBP可塑剤を取り除くことにより、「乾性」フィルム活性化のために準備した。この抽出を、液浸溶液の攪拌を最小限にして行った。

同様な構造のサンプルに対する抽出時間を緩い攪拌、例えば攪拌または気泡吹き込みから、約10分に減らし、新鮮な抽出溶媒を用いた連続した向流処理で、

最適に約3分間に減らした。他の有効な溶媒は、ペンタン、石油エーテル、ヘキサンおよびシクロヘキサンを含む。

#### 実施例 1 1

実施例 1 0からの抽出された電池構造体を、充電／放電サイクリングのための準備において活性化した。これはほとんど湿気のない雰囲気下50 : 50の炭化エチレン (EC) : 炭化ジメチル (DMC) 中の $\text{LiPF}_6$ の1 M電解質溶液中で20分間にわたって液浸することによって行われ、この間に積層した電池はその抽出された重さの約31%を吸収している。吸収剤材料を用いて緩やかに拭いて表面の電解質を取り除いた後に、この活性化された電池構造を、延在している末端タブ12と18を除いて、ポリエチレン・エンベロープ (図示されていない) 内に気密封止し、湿気のない環境を維持した。

#### 実施例 1 2

実施例 1 0からの抽出された電池構造を充電／放電サイクリングのための準備において活性化した。これは、約30分間にわたって50 : 50の炭化エチレン (EC) : 炭化プロピレン (PC) 中の $\text{LiPF}_6$ の1 M溶液中で液浸することによって行われ、この間に積層した電池はその抽出された重さの約28%を吸収している。

#### 実施例 1 3

実施例 1 1の活性化された電池を、フランスのClaixのBio-Logicからの「マックパイル (Mac Pile)」のサイクリングシステム内で1%以内で一定に保った10 mAの割合で2 Vと4.5 Vの間のサイクリングによって検査した。直流電流の安定状態のモードにおいて操作すると、このシステムより、経過時間および電流から $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 正極中のリチウム含有量、 $x$ 、が計算される。延長された充電サイクルのセル容量の軌跡を図2に示す。実施例 1 2の電池を同様のテストしてほぼ同様の結果を得た。

#### 実施例 1 4

本発明の積層電池組立法のより好ましい変形方法では、図3に示したように、実施例 9 および 8 で調製した銅集電体グリッド41および負極要素43を、密着



したポリエチレンテレフタレータの緩衝シート（図示されていない）の間に堆積し、約150℃の温度で商用のカード封止ラミネータのロール46の間を通過させた。電解質／セパレータ組成物の50 $\mu$ m厚フィルムを積層の前にグリッドの頂部に挿入してもよい。実施例9および7で調製された処理済みのアルミニウム集電体グリッド49および正極要素47を同様に積層し、電極／コレクター電池要素の一对を与える。次いで、実施例6から得られた電解質／セパレータ要素45を電極／集電体対の間に挿入し、得られた組立体を、いくらか弱い圧力で約120℃のロール温度でラミネータ装置を通して、積層電池構造体を得た。次いで、この積層体を、湿気のない条件下で約40分間にわたって緩やかに攪拌された実施例11からの電解液に液浸して、電解液とDBP可塑剤を大部分置き換えた。そうして、約0.5mmの厚さを有する活性化された電池を保護ポリオレフィン・エンベロープ（図示されていない）中に封止し、実施例13に従って試験した。その結果得られた性能の軌跡は、だいたい図2のものと一致した。

#### 実施例15

実施例14の積層化した電池構造体を、攪拌されたジエチルエーテルに約10分間にわたって液浸することによって可塑剤の抽出をし、実施例12に記載したように電解液に液浸することによって活性化した。次いで、この電池を、食品の密閉容器用に商業的に使用されているポリオレフィン／アルミニウム箔／ポリエステル積層シートのような防湿性の保護材料の絞り嵌めしたエンベロープ内で後にテストするために、熱封止した。

#### 実施例16

抽出した電池構造体を、実施例15と同様に調製した。ただし、液浸によって活性化する代わりに、実施例15の液浸したサンプルによって吸収したものと等量の電解質溶液とともに同様のエンベロープに直接挿入した。このエンベロープを、後のテストのために気密封止した。3日後、サンプル電池を通常のサイクル系によりテストしたところ、図2にみられるのと同じ結果を得た。代替りの手順として、電解質溶液を、ほぼ封止を維持した状態で、封止された電池密閉容器に注入した。

## 実施例 17

図4に示す多セル電池配置を実施例9に記載した一般的な方法で調製した。ただし、銅コレクター51、負極53、電解質／セパレータ55、正極57およびアルミニウム集電体59を順に重ねた電池要素を、この図に示したように延長した。集電体要素のタブ52、58は電池構造体のそれぞれの共通の端子を形成している。実施例10および11による抽出および活性化の後、初期のサンプルの容量の約2倍の容量の電池が、図2に示す挙動を継続した。比例的により大きな容量の電池を、所望の電池要素のシーケンスを所望のよ

うに繰り返すことによって、速やかに、組み立てることができる。もちろん、抽出および活性化流体が通過する材料の質量が増加した場合に処理時間の増加が予測されることを考慮すべきである。

【図1】

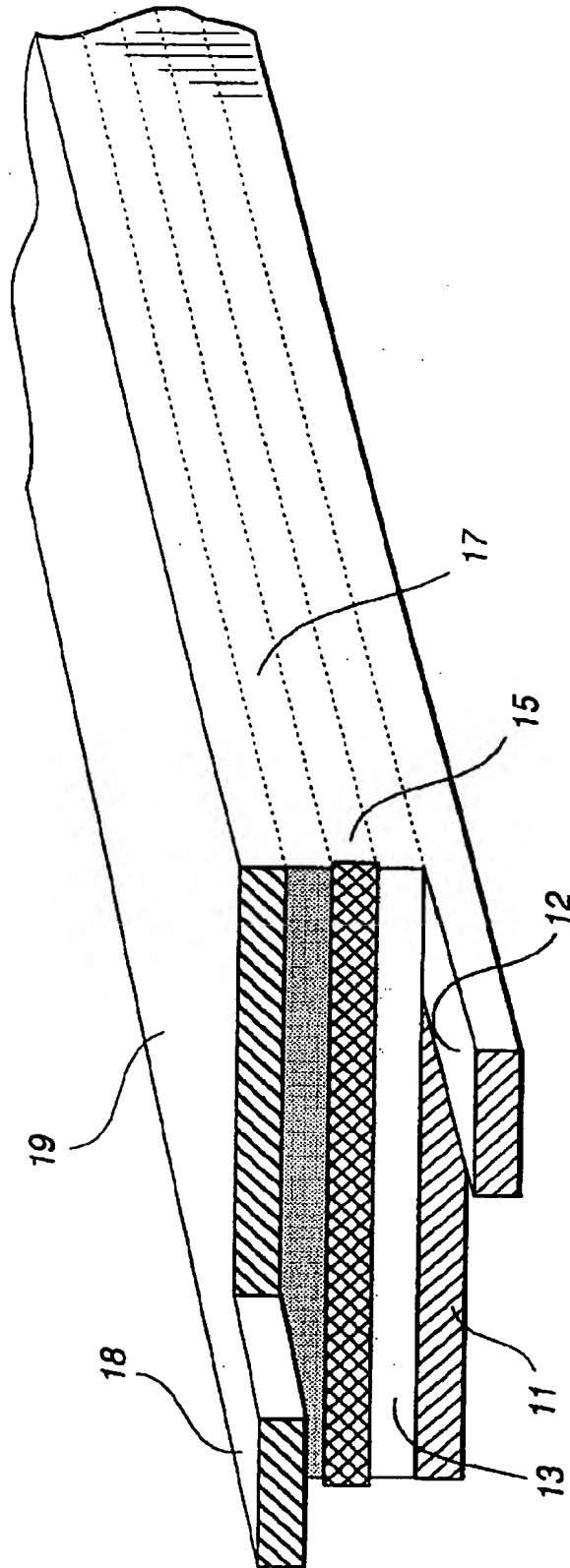


FIG. 1

【図2】

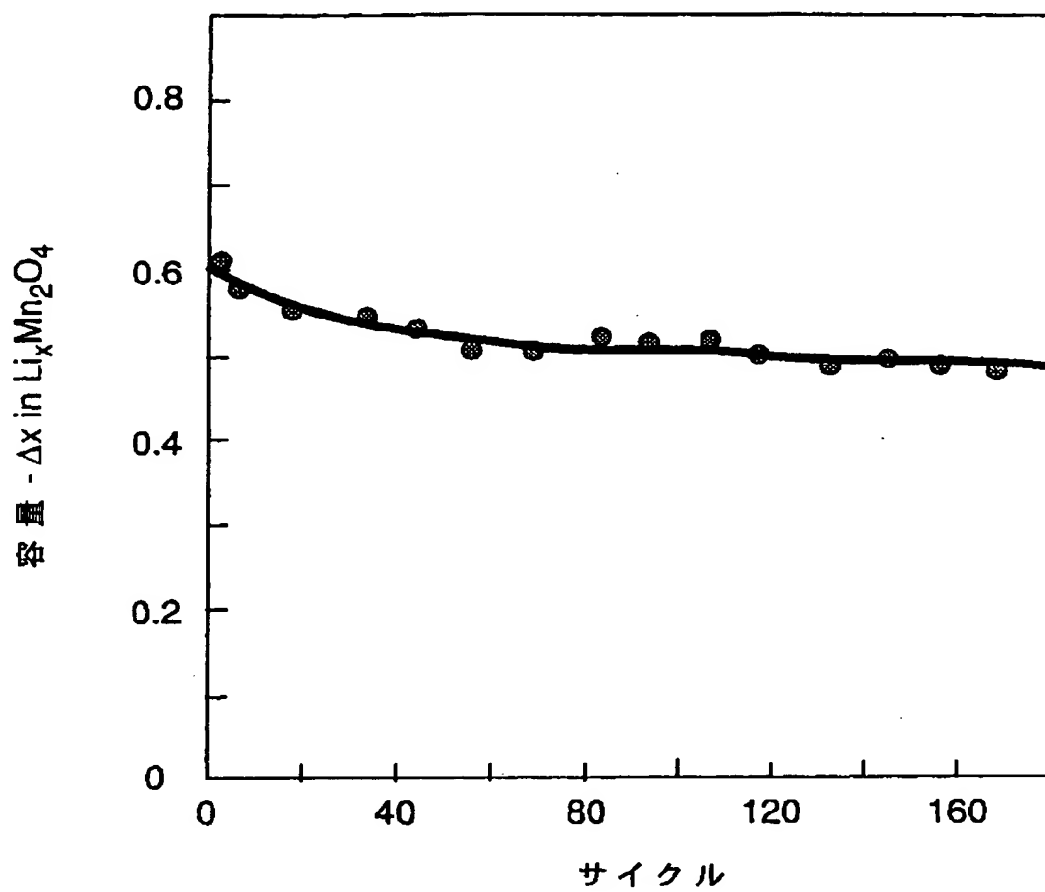


FIG. 2

【図3】

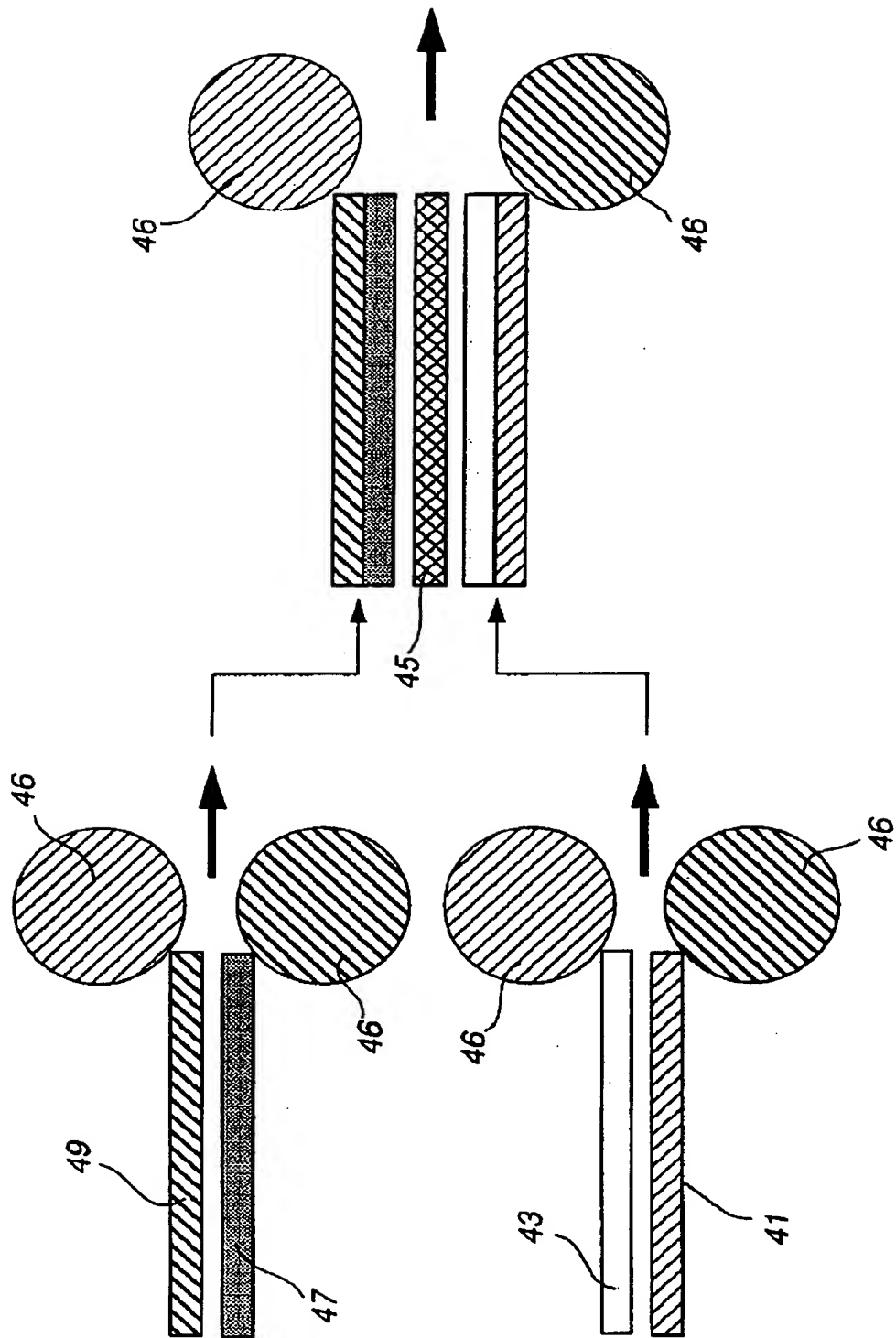


FIG. 3

【図4】

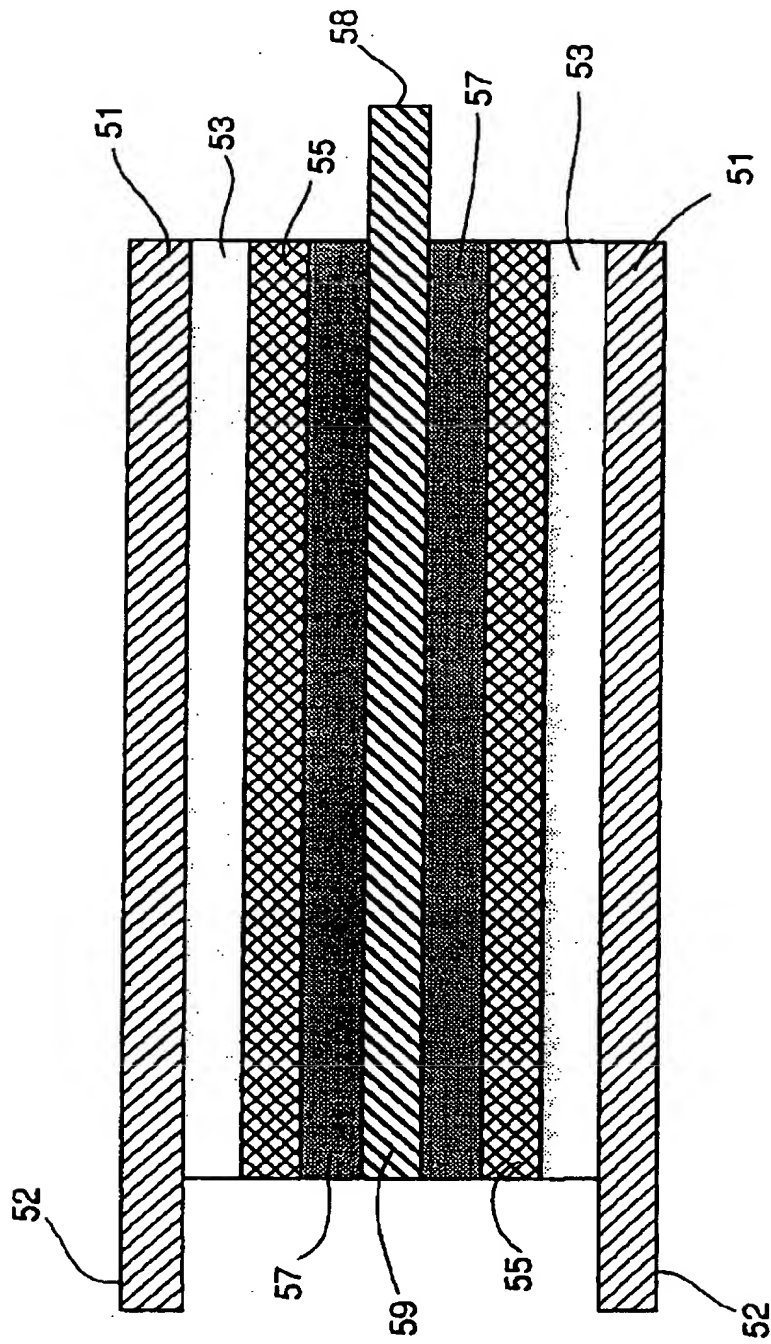


FIG. 4

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1995年8月24日

【補正内容】

請求の範囲：

1. 正極要素、負極要素、およびそれらの間に配列されたセパレータ要素を備え、

a) それぞれの前記要素は、電解質塩のほとんどない柔軟で自立性のポリマーマトリックスフィルム組成物を備え、

b) それぞれの前記要素を、一体の柔軟な積層構造を形成するようなそれぞれの面間で界隣接する要素に結合し、

c) 前述のセパレータ要素フィルムが、最初はポリマーマトリックスおよびその20から70重量%の相溶性の可塑剤を含む組成物を含み、この組成物から、すくなくとも前記可塑剤の部分を取り除き、そうすることによって、前記セパレータ要素を電解液の吸収が起こりやすくなるように試験準備された状態にしたことを特徴とする再充電可能な電池構造。

2. 前記セパレータ要素組成物が、8～25重量%のヘキサフルオロプロピレンとビニリデンフルオリドのコポリマーを備えることを特徴とする請求項1に記載の再充電可能な電池構造体。

3. 前記セパレータ要素組成物が、ヒュームドアルミナおよびシラン化したヒュームドシリカから選択した無機充填剤を前記コポリマーに基づいて10～30重量%備えたことを特徴とする請求項2に記載の再充電可能な電池構造体。

4. 前記正極要素組成物が、前記セパレータ要素ポリマー材料のマトリックスに均質に分布されたリチウム挿入化合物を備えたことを特徴とする請求項3に記載の再充電可能な電池構造体。

5. 前記負極要素組成物が、炭素挿入化合物または前記セパレータ要素ポリマー材料のマトリックスに均質に分布された低圧リチウム挿入化合物からなるグループから選択された化合物を備えることを特徴とする請求項4に記載の再充電可能な電池構造体。

6. 負極および正極との間にセパレータ要素を配置することを備える再充電可能な電池構造の製造方法であって、前記セパレータ要素は、最初はポリマー材料およびその20～70%の相溶性可塑剤を備え、前記方法はさらに下記工程を備えることを特徴とする：

- a) 前記セパレータ要素から前記可塑剤の少なくとも一部分を抽出し、
- b) 前記抽出された可塑剤を電解液で置き換える。

7. 順番に、正極集電体要素、正極要素、セパレータ要素、負極要素、および負極電流コレクター要素を配列する工程を備える再充電可能な電池構造の製造方法であって、

- a) それぞれの前記集電体要素が、柔軟な導電性箔を備え、
- b) それぞれの前記電極およびセパレータ要素が、柔軟で、自立性のポリマーマトリックスフィルム組成物を備え、そして
- c) 前記方法が、さらに、熱および圧力を用いて、それぞれの界面間で隣接する要素に前記要素を結合させ、一体の積層構造を形成させる工程を備えたことを特徴とする方法。

8. a) 前記集電体要素箔の少なくとも一つが、目の粗いメッシュグリッドを備え；

b) 前記セパレータ要素組成物が、8～25重量%のヘキサフルオロプロピレンとビニリデンフルオライドのコポリマーを備え、そしてそれに均質に分布された前記コポリマーの20～70重量%の有機溶媒を有し；

c) 前記正極要素組成物が、前記セパレータ要素ポリマー材料のマトリックスに均質に分布されたリチウム内位添加化合物を備え、

d) 前記負極要素組成物を前記セパレータ要素ポリマー材料のマトリックスに均質に分布した炭素内位添加化合物を備え、かつ

e) 前記方法がさらに、少なくとも前記可塑剤の部分をリチウム電池電解液に置き換える工程を備えた

ことを特徴とする請求項7に記載の方法。

9. a) 前記可塑剤の部分を、前記積層構造から抽出し；かつ



b) 前記抽出した積層構造を、前記抽出した構造に前記溶液の液浸をするのに十分な時間、前記電解液と接触させることを特徴とする請求項 8 に記載の方法。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US94/12641

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) : H01M 6/18, 6/00

US CL : 429/192; 2/623.1

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 429/252, 191, 192, 194, 251, 254, 162, 127, 217; 264/344; 29/623.1, 623.5

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

APS

search terms: polymer, extracted, extracting, extract, plasticizer, plasticiser

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, A, 5,219,680 (FAUTEUX) 15 June 1993, col. 5, lines 45-68.	1, 2
A	US, A, 3,351,495 (LARSEN ET AL.) 07 November 1967	
A	US, A, 4,699,857 (GIOVANNONI ET AL.) 13 October 1987	
A	US, A, 4,849,144 (McLOUGHLIN) 18 July 1989	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
*E* earlier document published on or after the international filing date	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*G* document member of the same patent family
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

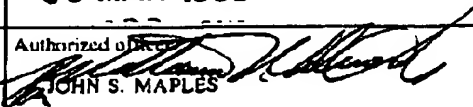
17 FEBRUARY 1995

Date of mailing of the international search report

09 MAR 1995

Name and mailing address of the ISA/US  
Commissioner of Patents and Trademarks  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer  
  
JOHN S. MAPLES

Telephone No. (703) 308-1795

---

フロントページの続き

- (72)発明者 シュムツツ, カロライン, エヌ.  
アメリカ合衆国 07931 ニュージャージー  
州, イートンタウン, イートン クレス  
ト ドライブ 252ビー
- (72)発明者 タラスコン, ジーン-マリー  
アメリカ合衆国 08836 ニュージャージー  
州, マーチンズヴィル, デイヴィス コ  
ート 16
- (72)発明者 フレン, ポール, シー.  
アメリカ合衆国 07931 ニュージャージー  
州, ファー ヒルズ, ピー. オー. ボッ  
クス 212

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06052891 A**

(43) Date of publication of application: **25.02.94**

(51) Int. Cl

**H01M 10/40**

(21) Application number: **04202341**

(22) Date of filing: **29.07.92**

(71) Applicant: **SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO  
LTD OTSUKA CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **NAKAI KENJI  
HIGASHIMOTO KOJI  
HIRONAKA KENSUKE  
HAYAKAWA TAKUMI  
NAKANAGA TAKEFUMI  
TANIGUCHI MASATOSHI**

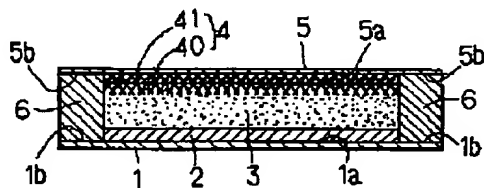
**(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a lithium solid electrolyte secondary battery which keeps its discharge capacity high and can thereby suppress the generation of dendrites.

**CONSTITUTION:** A carbonaceous material 4 which traps lithium ions is disposed near a negative electrode. The carbonaceous material 4 is a sheet of carbonaceous porous body, which is divided along its thickness into two layers, one (40) of which is buried into a layer 3 of solid electrolyte. Metal lithium is packed in the other layer 41 to form a layer of negative electrode active material.

**COPYRIGHT:** (C)1994,JPO&Japio





PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

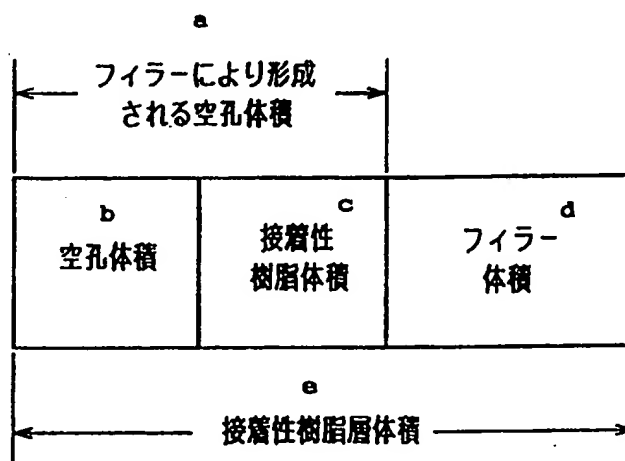
<p>(51) 国際特許分類6 <b>H01M 10/40, 6/06, 6/14, 6/18, 10/30</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) 国際公開番号 <b>WO99/38224</b></p> <p>(43) 国際公開日 1999年7月29日 (29.07.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00248</p> <p>(22) 国際出願日 1998年1月22日 (22.01.98)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱電機株式会社 (MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 相原 茂(AIHARA, Shigeru)[JP/JP] 竹村大吾(TAKEMURA, Daigo)[JP/JP] 塩田 久(SHIOTA, Hisashi)[JP/JP] 荒金 淳(ARAGANE, Jun)[JP/JP] 漆畑広明(URUSHIBATA, Hiroaki)[JP/JP] 吉田育弘(YOSHIDA, Yasuhiro)[JP/JP] 濱野浩司(HAMANO, Kouji)[JP/JP] 村井道雄(MURAI, Michio)[JP/JP] 犬塚隆之(INUZUKA, Takayuki)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 宮田金雄, 外(MIYATA, Kaneco et al.) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54)Title: **BATTERY**

(54)発明の名称 電池

(57) Abstract

The conventional battery has such a problem that the size of the battery is not able to be reduced, because the battery must use a solid can to maintain the electrical connection between its electrodes. In such a battery in which each electrode is joined to a separator with an adhesive resin, in addition, the adhesive strength between the electrodes and a separator and the characteristics of the battery, particularly, the ion conductivity and internal resistance of the battery act as contradictory to each other. In order to solve these problems, the characteristics of the battery are enhanced by reducing the resistance between electrodes, namely, the internal resistance of the battery, while the insulating function to the electronic conduction between both electrodes and the ion conductivity are compatible with each other and, in addition, the weight, size, and thickness of the battery are reduced while maintaining the adhesive strength between both electrodes, so that the electrodes can be joined firmly to each other. The internal resistance of the battery is reduced by joining the anode and the cathode to each other with an adhesive resin layer provided at least with one filler-containing adhesive resin layer and, in addition, the characteristics of the battery are improved and the adhesive strength between the electrodes is maintained by forming the adhesive resin layer in a porous layer, so that the pores of the resin layer can be filled up with an electrolytic solution and the resin layer can have sufficiently high ion conductivity.



- a ... volume of pores formed of filler
- b ... volume of pores
- c ... volume of adhesive resin
- d ... volume of filler
- e ... volume of adhesive resin layer

(57)要約

従来の電池においては、電極間の電氣的接続を維持するために強固な外装缶を用いなければならず、小型化できないという問題があった。また、各電極とセパレータとを接着性樹脂により接合するものでは、接着強度と電池特性、特にイオン伝導性及び内部抵抗とは相反する挙動を示した。この問題を解決するため、両電極間の電子伝導に対する絶縁機能及びイオン伝導性を両立させつつ、電極間抵抗、すなわち電池内部抵抗を低減させて電池特性を向上し、しかも両電極を強固に接合する接着強度を維持して、軽量、小型、軽量かつ薄型の電池を得ることを目的とする。

正極および負極とを、フィラーを含む接着性樹脂層を少なくとも1層備えた接着性樹脂層により接合させることによって、内部抵抗を小さくし、かつ接着性樹脂層に多孔性をもたせ、多孔性接着性樹脂層の空孔が電解液で満たされ十分なイオン伝導性を有するようにして、電池特性を向上させ、かつ接着強度を維持する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国ユーゴスラヴィア	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボワール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア						

## 明 細 書

## 電池

## 5 技術分野 本発明は、電池に関するものである。

この発明は、電池に関するものである。さらに詳しくは、軽量でかつ小型・薄型が可能な電池で、高電流密度において放電容量が大きく、かつサイクル特性の良い電池の構成に関するものである。

## 10 背景技術

電池は以前より様々な装置の主電源やバックアップ電源として用いられており、特に近年では携帯電話や携帯用パーソナルコンピューターなどの携帯用電子機器の発達に伴い、需要が伸びている。電池は用途に応じて一次電池、二次電池が使用されており、特に利便性の高い二次電池はリチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池などの高特性の電池が注目

15 目を浴びている。以下、携帯用電子機器用として急速に需要が増加しているリチウムイオン二次電池を例にとり、本発明を説明する。

従来リチウムイオン二次電池は正極及び負極との間に絶縁及び電解質保持の機能を持つセパレータを配置して、これらを円筒状に巻回したり、

20 短冊状のものを順次積層したものを金属製の缶に収納して、その缶による圧力により正極及びセパレータ及び負極を密着させて、電極とセパレータ間の接触を保持していた。

しかし、金属製の缶に電極体を収納することにより電氣的接触は保たれるが、缶が金属製であるために、電池自体の重量が増加してしまう難

25 点があった。また、金属製の缶を製造する上で、薄型の缶を製造することが困難であるという問題点もあった。このため、小型携帯機器等に搭

載する目的において、薄型にできないことは電池に対する要求に対応できないことになり重要な課題となっていた。

この問題に対して、イオン伝導層にリチウムイオン伝導性ポリマーを用い、リチウム化合物を含む接着層により、上記イオン伝導層に正極及び負極を接合するものが米国特許 5, 437, 692 号に開示されている。また、本発明者等は、正極及び負極とセパレータとを接着性樹脂を用いて予め接合させることにより金属製の剛性のある缶を必要としない電池の構造及び製造法を特願平 8-338240 号明細書に提案している。

10    上記の正極及び負極とリチウムイオン伝導性ポリマーとをリチウム化合物を含む接着層を用いて接合する方法では接着力が弱く、イオン伝導抵抗も大きいという問題があった。また、正極及び負極とセパレータとを接着性樹脂を用いて予め接合させる方法では、外的な圧力を加えることなく、正極とセパレータと負極とを電気的な接触を保持させることは  
15    できるようになったが、両電極（正極と負極）間にセパレータに加えて接着性樹脂が含まれるため、電極間抵抗がより大きくなるという問題があった。

そこで、両電極間を直接接合する方法が考えられるが、この場合、従来のイオン伝導性ポリマーあるいはセパレータが担ってきた両電極間の  
20    電子伝導に対する絶縁機能及びイオン伝導性を両立させ、しかも両電極を強固に接合する必要がある。

また、上記の従来のイオン伝導性ポリマーは接着強度が弱く、両電極とセパレータとを接合する従来の接着性樹脂は接着強度は強いがイオン伝導性は悪くなる傾向があった。

25    また、上記従来の接着性樹脂を用いた場合、この接着性樹脂を溶剤に溶解した溶液が、多孔質の電極に吸い込まれて接着強度が低下する、あ



るいは接着できない状況になる場合があることがわかった。

また、電極表面はプレスにより平滑化されているが、数ミクロン程度の凹凸は存在し、局部的にセパレータと電極との界面が遊離した部分が存在する。この部分は電解質含浸量、電池の使用状態により本来含浸されるべき電解質が枯渇し、電池内部抵抗の増大、電池特性の低下につながっていた。

この発明は上記のような問題点を解消するためになされたものであり、両電極間の電子伝導に対する絶縁機能及びイオン伝導性を両立させつつ、電極間抵抗、すなわち電池内部抵抗を低減させて電池特性を向上し、しかも両電極を強固に接合する接着強度を維持して、軽量、小型、軽量かつ薄型の電池を得ることを目的とする。

#### 発明の開示

この発明に係る第1の電池は、電極活物質を有する正極及び負極と、電解質を含む電解液と、上記正極を一方の側に、負極を他方の側に配置し、上記正極と負極のうち少なくとも一方を接合した接着性樹脂層とを有する電池体を備え、この接着性樹脂層が、少なくとも1層からなるとともにフィラーを含むものである。

これによれば、正極と負極のうち少なくとも一方を直接接着性樹脂層で接合し、フィラーを添加することによって接着性樹脂層に多孔性を持たせることが可能となり、この細孔に電解質と接着性樹脂溶液が保持されるので、接着強度を維持しつつ、電池内部抵抗を低減し、良好な電池特性が得られる。

この発明に係る第2の電池は、上記第1の電池において、電解質がリチウムイオンを含む有機電解質であるものである。

これによれば、軽量化、薄型化が必要とされるリチウムイオン二次電

池において、高性能でかつコンパクトな電池が得られるようになる。

この発明に係る第3の電池は、上記第1の電池において、フィラーの平均径が、正極及び負極が有する電極活物質の粒子径以下であるものである。

- 5      これによれば、接着性樹脂を用いて正極と負極とを接合する際に、接着性樹脂を溶媒に溶解した接着性樹脂溶液が、電極活物質に吸い込まれにくくなって、接着性樹脂層に保持され、必要とする接着強度が得られる。

- 10      この発明に係る第4の電池は、上記第1の電池において、フィラーの平均径が、 $1\mu\text{m}$ 以下の範囲であるものである。

これによれば、接着性樹脂溶液に適度な増粘効果を与えることができるので、接着性樹脂溶液が電極活物質に吸い込まれにくくなって、必要とする接着強度が得られ、なおかつ接着性樹脂層を多孔質化できるので、イオン伝導性を向上させ、良好な電池特性が得られる。

- 15      この発明に係る第5の電池は、上記第1の電池において、接着性樹脂層の単位体積あたりの接着性樹脂体積比率とフィラー体積比率の和が、1未満であるものである。

これによれば、形成された接着性樹脂層の多孔性を保持することが可能となり、良好なイオン伝導性が得られる。

- 20      この発明に係る第6の電池は、上記第1の電池において、接着性樹脂層の単位体積あたりの接着性樹脂体積比率とフィラー体積比率の和が、 $0.2$ 以上 $0.8$ 以下であるものである。

これによれば、多孔質接着性樹脂の空孔が電解質で満たされ、十分なイオン伝導性が得られるようになる。

- 25      この発明に係る第7の電池は、上記第1の電池において、フィラーの材質は、不導体または半導体の少なくとも1つを含むものである。

これによれば、接着性樹脂層に多孔性を持たせることが可能となり、接着強度を維持しつつ、良好なイオン伝導性を有する優れた電池特性が得られる。

この発明に係る第 8 の電池は、上記第 1 の電池において、接着性樹脂  
5 層は、導電性のフィラーを含む層と、不導体または半導体のフィラーの少なくとも 1 つを含む層とを有するものである。

これによれば、導電性のフィラーを含む層によって電池内部抵抗をより小さくすることができる。

この発明に係る第 9 の電池は、上記第 1 の電池において、接着性樹脂  
10 層は、正極と負極の凹凸を埋め込むように構成したものである。

これによれば、接着強度が増加すると共に、電解質欠乏による電池特性の低下を防止できる効果がある。

この発明に係る第 10 の電池は、上記第 1 の電池において、電池体が、正極と接着性樹脂層と負極とが各々単層からなる電極体を複数個積層した積層体であるものである。  
15

この発明に係る第 11 の電池は、上記第 10 の電池において、積層体は、正極と負極が、複数の接着性樹脂層間に交互に配置された構成のものである。

この発明に係る第 12 の電池は、上記第 10 の電池において、積層体  
20 は、正極と負極が、複数の接着性樹脂層間に交互に配置され、かつ巻き上げられた構成のものである。

この発明に係る第 13 の電池は、上記第 10 の電池において、積層体は、正極と負極が、複数の接着性樹脂層間に交互に配置され、かつ折り畳まれた構成のものである。

第1図は本発明の電池における接着性樹脂層の体積割合を示す説明図であり、第2図は本発明の電池における正極と負極との界面に形成される空間を示す断面構成図であり、第3図はP V D F樹脂にアルミナフィラーを添加する前と後の放電容量の変化を示す図であり、第4図はP V A樹脂にアルミナフィラーを添加する前と後の放電容量の変化を示す図であり、第5図は添加したアルミナフィラーの平均径を変化させたときのピール強度と放電容量の関係を示す図であり、第6図は接着性樹脂層の空間体積％に対するピール強度と放電容量の関係を示す図であり、第7図は接着性樹脂層の厚みに対するピール強度と放電容量の関係を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態を図に基づいて説明する。

本発明は、電池内部抵抗を低減することを目的として、正極と負極とを直接接着性樹脂層で接合するものである。正極及び負極は、それぞれの電極活物質の微粒子をバインダで結合・成形してなり、多孔質になっている。正極と負極とを接合させるために接着性樹脂を用いる場合、接着強度を上げるために接着性樹脂の量を多くするほど、イオンの導電性を阻害し、電池特性を悪くしている。これは接着性樹脂層が膜状に形成されるため、イオンが移動する経路を塞いでしまうためである。このため、この接着性樹脂層が膜状でなく多孔質に存在すれば問題は解決される。本発明は、接着性樹脂の中にフィラー（充填材）を添加することにより、接着性樹脂層に多孔性を持たせたものである。

即ち、フィラーを含まない接着性樹脂溶液を電極（正極及び負極）に塗布し接着すると、特に電極が多孔質なため、接着性樹脂溶液が吸収されてしまう。接着性樹脂溶液にフィラーを混合すると、フィラーによっ

て形成される多孔質構造を持ち、この多孔質構造の細孔に接着性樹脂溶液が保持され、電極への接着性樹脂溶液の吸収を防げるので、接合界面に接着性樹脂溶液を保持できる。また、このフィラーの保持効果のため、接着性樹脂溶液の粘度も上昇し、接着性樹脂の保持性が更に向上する。

- 5      添加するフィラーの平均径としては、電極活物質の粒径以下で、好ましくは  $1\ \mu\text{m}$  以下が望ましい。平均粒径が  $1\ \mu\text{m}$  以上になると、このサイズのフィラーが作り出す細孔径が電極の細孔径にほぼ近くなってくるため、電解質溶液を保持する能力が下がってくる。電極活物質の粒径以上になると電解質保持能力がなくなってしまうため、電池特性が低下し、
- 10      フィラー添加の効果がなくなってしまう。また、平均径が大きくなればなるほど、接着性樹脂溶液中におけるフィラーの沈降速度が速くなるため、接着性樹脂溶液のハンドリング性が格段に悪くなる。 $1\ \mu\text{m}$  以下の範囲であれば接着性樹脂溶液に適度な増粘効果を与え、なおかつ接着性樹脂層を多孔質化でき、接着性樹脂溶液と電解質溶液を各電極の界面に
- 15      保持することができる。

なお、上記フィラーの粒径はフィラーの大部分を構成する粒子に対して該当し、この範囲以外の粒子のものが含まれていても問題はない。

- 20      溶剤型接着性樹脂では接着性樹脂溶液はフィラー、接着性樹脂、溶剤によって構成される。溶剤は乾燥によって除去されるので、接着性樹脂層はフィラー、接着性樹脂と溶剤の乾燥によって生じた空孔によって構成される。この様子は第1図のように示される。

- この図からわかるようにフィラーにより形成される空孔体積は、接着性樹脂体積と溶剤の乾燥によって生じた空孔体積によって構成されている。したがって、フィラーにより形成される空孔体積のすべてを接着性
- 25      樹脂で埋めてしまうと接着性樹脂層の多孔度が維持できなくなり、接着性樹脂層は絶縁層になってしまう。よって、接着性樹脂層の単位体積あ

たりの接着性樹脂体積比とフィラー体積比の和は1未満でなければならない。

接着性樹脂層の多孔性を保持するためには上記のように接着性樹脂層単位体積に対して接着性樹脂体積比とフィラー体積比の和が1未満の条件が必要であるが、多孔質接着性樹脂の空孔が電解液で満たされ充分なイオン伝導性を有するためには接着性樹脂層が30%程度の空孔体積を有することが望ましいので、接着性樹脂層単位体積に対して接着性樹脂体積比とフィラー体積比の和が0.2以上0.8以下（換言すれば、接着性樹脂層に対する空孔体積分率が20%～80%）である必要がある。

10 フィラーの材質は上記平均径が可能な材質であれば特に制約はしないが、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $LiAlO_2$ 等の酸化物や、 $SiC$ 、 $B_4C$ 、 $ZrC$ 等の炭化物や、 $SiN$ 、 $BN$ 、 $TiN$ 等の窒化物等に代表される無機物は電解液の中でも安定であり、フィラーを含む接着性樹脂が電極間をつなぐように存在しても導電性が低いので短絡を引き起こす  
15 ことがない。

ポリオレフィン系樹脂やポリメタクリル酸メチル等のポリマーは導電性が低く、更に比重が小さいので、無機フィラーや金属フィラーに比較すると、重量増加を少なくできる。

$LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 等の無機塩においても、電解液に溶けない、  
20 もしくは溶け残ったものはフィラーとして微細孔を作り出すことができ、電解液に溶解する場合でも、溶解した後の接着性樹脂層には細孔が存在するので、接着性樹脂層のポロシティを大きくすることが可能になる。

炭素、金属等の導電性フィラーを用いた場合は、接着性樹脂層に導電性を与えることができる。よって、接着性樹脂が電極の空隙に入り込んだ場合でも、接着性樹脂の層は導電性を有しているので、電子伝導は阻  
25 害されない。しかし、炭素などの導電性材料を用いると、絶縁性の機能

を有しなくなり、電極間の短絡を防止するための工夫が必要になる。たとえば、導電性フィラーを含む接着性樹脂層の間に絶縁性フィラーを含む接着性樹脂層を設けた3層接着性樹脂層によって各電極を接合することにより、短絡は防止できる。また、導電性のフィラーを含む層と、絶縁性フィラーを含む層からなる2層接着性樹脂層によって各電極を接合しても、短絡は防止できる。

接着性樹脂層の形状としては、両電極間の電子伝導性に対する絶縁性を有することが第一であり、さらに各電極表面に存在する凹凸空間をフィラーを含む接着性樹脂を用いて埋めることにより接着強度が増加すると共に電解質欠乏による電池特性の低下を防止できる。これは第2図に示すように、電極には数 $\mu\text{m}$ 程度の凹凸は少なからず存在するので、この隙間を埋めるように存在することが望ましい。接着性樹脂層の抵抗による放電容量の低下を50%まで許容するとすれば、接着性樹脂層の厚みは200 $\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。好ましくは放電容量の低下を極力少なくするために、接着性樹脂層の厚みとしては50 $\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

接着性樹脂に添加するフィラーの形状については特に限定はしないが、球形状、楕円状、ファイバー状、鱗片状等が挙げられる。球形状であれば、充填密度が上げられるので、接着性樹脂層を薄くすることができる。楕円状、ファイバー状、鱗片状であれば比表面積を大きく取ることができるので、接着性樹脂層の空孔体積を多く取ることができる。

接着性樹脂の種類については特に限定しないが、電池材料の中に存在しても、電解質を含有する電解液や電極構成材に侵されることがなく、かつ接着性を維持できる材料であることが望まれる。特に溶剤型接着性樹脂においては、接着性樹脂層を多孔質化しやすいため、より効果が得られやすい。特にリチウムイオン二次電池においては有機電解質なので、

ポリフッ化ビニリデン（P V D F）に代表されるフッ素系樹脂やポリビニールアルコールを代表とする分子構造内にポリビニールアルコールを含む高分子等が望ましい。

- 5 接着性樹脂の塗布方法としては特に限定しないが、目的の厚み、塗布形態に合った方法が望ましい。塗布方法として例を挙げるとスクリーン印刷法、バーコーター法、ロールコーター法、グラビア印刷法、ドクターブレード法等が挙げられる。

- 10 本発明は電池の構造について特に限定はしないが、正極及び負極と、これらの間に配置された接着性樹脂層とを有する電池体を備えた電池に適用される。よって、電池体としては、正極と接着性樹脂層と負極が各々単層からなる電極体でも構わないし、上記電極体を複数個積層した積層体からなる電池体にも適用できる。このような積層体からなる電池体を備えた電池に適用すれば、高性能で、かつ電池容量の大きなものが得られる。

- 15 また、上記積層体を形成するために、切り離した複数の正極と負極を接着性樹脂層を介して交互に積層しても良いし、連続した1組あるいは複数組の正極と負極を巻いたり、折り畳んだりして、接着性樹脂層を介して正極と負極を交互に接合した構造でも良い。

- 20 本発明では特にリチウム二次電池において効果が大きいですが、特に限定されるものではなく、例えばリチウム一次電池、マンガンー亜鉛電池、銀ー亜鉛電池のような一次電池、ニッケルーカドミウム電池、ニッケルー亜鉛電池、ニッケルー水素電池、ポリマー電池、カーボン二次電池のような二次電池等のような電池でも良い。

- 25 以下、実施例により本発明の詳細を説明するが、勿論これらにより本発明が限定されるものではない。

実施例 1.



### (電極体の作製)

- アルミニウム箔基材の上に平均粒径  $10\mu\text{m}$  の  $\text{LiCoO}_2$  (日本化学工業製) を 91 重量部と黒鉛粉末 (ロンザ製) を 6 重量部とポリフッ化ビニリデン (呉羽化学製) を 3 重量部とから構成されている正極活物質層を平均膜厚  $80\mu\text{m}$  塗布して正極を作製した。また、銅基材の上に平均粒径  $8\mu\text{m}$  のメソカーボンマイクロビーズ (大阪ガス製) を 90 重量部とポリフッ化ビニリデンを 10 重量部とから構成されている負極活物質層を平均膜厚  $80\mu\text{m}$  塗布して負極を作製した。これら両電極を接合する接着性樹脂溶液として、ポリフッ化ビニリデン (エルフアトケムジャパン製) を 10 重量%と平均径  $0.01\mu\text{m}$  のアルミナ粉末 (デグサ製) を 10 重量%とを N-メチルピロリドンに溶解分散させたものを作製した。正極を  $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 、負極を  $55\text{mm} \times 55\text{mm}$  に切り出し、負極面に 200 メッシュのスクリーン印刷機により接着性樹脂溶液を塗布して正極と負極とを接合した。これを乾燥機にて  $80^\circ\text{C}$ 、1 時間乾燥させて単層の電極体とした。なお形成される接着性樹脂層の厚みはメッシュの大きさによりコントロールでき、この場合は  $20\mu\text{m}$  となった。

### (電極体の評価)

#### (1) 接着強度 (ピール強度) の測定

- 作成した電極体の負極/正極間の接着強度を 90 度ピール試験法により測定した。

#### (2) 電池特性の測定

- 作製した電極体の正極、負極ともに集電端子をスポット溶接にて取り付け、これをアルミラミネートシートより作成した袋に入れて、電解液を入れて封口して、電池とした。この電池を 1C にて、充放電させて、電池特性としてこのときの放電容量を測定した。

## 比較例 1.

接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデン (PVDF) 10 重量% を N-メチルピロリドン (NMP) に溶解させたものを使用した以外は実施例 1 と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

## 5 実施例 2.

接着性樹脂溶液としてポリビニルアルコールを 2 重量% と平均径 0.01  $\mu\text{m}$  のアルミナ粉末を 5 重量% とを N-メチルピロリドンに溶解させたものを使用した以外は実施例 1 と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

## 10 比較例 2.

接着性樹脂溶液としてポリビニルアルコール 2 重量% を N-メチルピロリドンに溶解させたものを使用した以外は実施例 2 と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

## 実施例 3.

- 15 接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量% と平均径 0.1  $\mu\text{m}$  のアルミナ粉末を 10 重量% とを N-メチルピロリドンに溶解分散させたものを使用した以外は実施例 1 と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

## 実施例 4.

- 20 接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量% と平均径 1  $\mu\text{m}$  のアルミナ粉末を 10 重量% とを N-メチルピロリドンに溶解分散させたものを使用した以外は実施例 1 と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

## 実施例 5.

- 25 接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量% と平均径 0.007  $\mu\text{m}$  のシリカ粉末を 10 重量% とを N-メチルピロリドンに溶解

分散させたものを使用した以外は実施例 1 と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

比較例 3.

5 接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量%と平均径 10  $\mu\text{m}$  のアルミナ粉末を 10 重量%とを N-メチルピロリドンに溶解分散させたものを使用した以外は実施例 1 と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

実施例 6.

10 接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量%と平均径 0.01  $\mu\text{m}$  のアルミナ粉末を 5 重量%とを N-メチルピロリドンに溶解分散させたものを使用した以外は実施例 1 と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

実施例 7.

15 接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを 5 重量%と平均径 0.01  $\mu\text{m}$  のアルミナ粉末を 25 重量%とを N-メチルピロリドンに溶解分散させたものを使用した以外は実施例 1 と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

比較例 4.

20 接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量%と平均径 0.01  $\mu\text{m}$  のアルミナ粉末を 1 重量%とを N-メチルピロリドンに溶解分散させたものを使用した以外は実施例 1 と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

比較例 5.

25 接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを 3 重量%と平均径 0.01  $\mu\text{m}$  のアルミナ粉末を 30 重量%とを N-メチルピロリドンに溶解分散させたものを使用した以外は実施例 1 と全く同様にして電極、電池

を組み立てて、評価を行った。

実施例 8.

- 接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量%と平均径 0.01  $\mu\text{m}$  のアルミナ粉末を 10 重量%とを N-メチルピロリドンに溶解
- 5 分散させたものを使用し、接着性樹脂溶液塗布用スクリーンのメッシュとして 150 メッシュ（形成される接着性樹脂層の厚みは 50  $\mu\text{m}$  となる）を用いた以外は実施例 1 と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

実施例 9.

- 10 接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量%と平均径 0.01  $\mu\text{m}$  のアルミナ粉末を 10 重量%とを N-メチルピロリドンに溶解分散させたものを使用し、接着性樹脂溶液塗布用スクリーンのメッシュとして 100 メッシュ（形成される接着性樹脂層の厚みは 100  $\mu\text{m}$  となる）を用いた以外は実施例 1 と全く同様にして電極、電池を組み立て
- 15 て、評価を行った。

実施例 10.

- 接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量%と平均径 0.01  $\mu\text{m}$  のアルミナ粉末を 10 重量%とを N-メチルピロリドンに溶解分散させたものを使用し、接着性樹脂溶液塗布用スクリーンのメッシュ
- 20 として 60 メッシュ（形成される接着性樹脂層の厚みは 150  $\mu\text{m}$  となる）を用いた以外は実施例 1 と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

実施例 11.

- 接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量%と平均径 0.01  $\mu\text{m}$  のアルミナ粉末を 10 重量%とを N-メチルピロリドンに溶解
- 25 分散させたものを使用し、接着性樹脂溶液塗布用スクリーンのメッシュ

として250メッシュ（形成される接着性樹脂層の厚みは10 $\mu$ mとなる）を用いた以外は実施例1と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

#### 実施例12.

- 5 接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを10重量%と平均径0.01 $\mu$ mのアルミナ粉末を10重量%とをN-メチルピロリドンに溶解分散させたものを使用し、接着性樹脂溶液塗布用スクリーンのメッシュとして50メッシュ（形成される接着性樹脂層の厚みは200 $\mu$ mとなる）を用いた以外は実施例1と全く同様にして電極、電池を組み立てて、  
10 評価を行った。

#### 実施例13.

- 接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを10重量%と平均径0.01 $\mu$ mのシリカ粉末（アエロジル社製）を10重量%とをN-メチルピロリドンに溶解分散させたものを使用した以外は実施例1と全く同様  
15 にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

#### 実施例14.

- 接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを10重量%と平均径0.5 $\mu$ mの炭化ケイ素粉末（セイミ製）を30重量%とをN-メチルピロリドンに溶解分散させたものを使用し、接着性樹脂溶液塗布用スクリー  
20 ンのメッシュとして100メッシュを用いた以外は実施例1と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

#### 実施例15.

- 接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを10重量%と平均径0.5 $\mu$ mの炭化ホウ素粉末（セイミ製）を30重量%とをN-メチルピロ  
25 リドンに溶解分散させたものを使用した以外は実施例1と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

## 実施例 16.

接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを10重量%と平均径0.5  $\mu\text{m}$ の窒化ケイ素粉末（セイミ製）を30重量%とをN-メチルピロリドンに溶解分散させたものを使用した以外は実施例1と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

## 実施例 17.

接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを10重量%と平均径0.5  $\mu\text{m}$ のポリメタクリル酸メチル（PMMA）粉末を5重量%とをN-メチルピロリドンに溶解分散させたものを使用した以外は実施例1と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

## 実施例 18.

接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを10重量%と平均径0.01  $\mu\text{m}$ のアルミナ粉末を9重量%と平均径1  $\mu\text{m}$ のアルミナ粉末を1重量%とをN-メチルピロリドンに溶解分散させたものを使用した以外は実施例1と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

## 実施例 19.

接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを10重量%と平均径0.01  $\mu\text{m}$ のアルミナ粉末を5重量%と平均径0.01  $\mu\text{m}$ のシリカ粉末を5重量%とをN-メチルピロリドンに溶解分散させたものを使用した以外は実施例1と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

## 実施例 20.

接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを10重量%と平均径0.01  $\mu\text{m}$ のアルミナ粉末を9重量%と平均径0.5  $\mu\text{m}$ のシリカ粉末を9重量%とをN-メチルピロリドンに溶解分散させたものを使用した以外は実施例1と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

## 実施例 2 1.

接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量%と平均径 0.01  $\mu\text{m}$  のアルミナ粉末を 9 重量%と平均径 0.5  $\mu\text{m}$  のポリメタクリル酸メチル粉末 1 重量%とを N-メチルピロリドンに溶解分散させたものを使用した以外は実施例 1 と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

## 実施例 2 2.

接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量%と平均径 0.01  $\mu\text{m}$  のアルミナ粉末を 9 重量%と平均径 0.5  $\mu\text{m}$  のアルミナ粉末を 1 重量%とを N-メチルピロリドンに溶解分散させたものを使用した以外は実施例 1 と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

## 実施例 2 3.

接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量%と平均径 0.5  $\mu\text{m}$  の炭化ケイ素粉末を 5 重量%と平均径 0.5  $\mu\text{m}$  のポリメタクリル酸メチル粉末を 5 重量%とを N-メチルピロリドンに溶解分散させたものを使用した以外は実施例 1 と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

## 実施例 2 4.

接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量%と平均径 0.5  $\mu\text{m}$  の鉄粉末を 20 重量%とを N-メチルピロリドンに溶解分散させたものを両電極の片面に 400 メッシュのスクリーン印刷機で塗布し、乾燥させた。さらに、接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量%と平均径 0.01  $\mu\text{m}$  のアルミナ粉末を 10 重量%とを N-メチルピロリドンに溶解分散させたものを負極の先に塗布した面に 200 メッシュのスクリーン印刷機で塗布し、先に塗布した正極の面を貼り合

わせて乾燥させた。これ以外は実施例 1 と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

#### 実施例 25.

5 接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量%と平均径 1  $\mu\text{m}$  のカーボン粉末 (大阪ガス製) を 50 重量%とを N-メチルピロリドンに溶解分散させたものを両電極の片面に 400 メッシュのスクリーン印刷機で塗布し、乾燥させた。さらに、接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量%と平均径 0.01  $\mu\text{m}$  のアルミナ粉末を 10 重量%とを N-メチルピロリドンに溶解分散させたものを負極の先に  
10 塗布した面に 200 メッシュのスクリーン印刷機で塗布し、先に塗布した正極の面を貼り合わせて乾燥させた。これ以外は実施例 1 と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

#### 実施例 26.

15 接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量%と平均径 1  $\mu\text{m}$  の鉄粉末を 20 重量%とを N-メチルピロリドンに溶解分散させたものを両電極の片面に 400 メッシュのスクリーン印刷機で塗布し、乾燥させた。さらに、接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量%と平均径 0.5  $\mu\text{m}$  の炭化ケイ素粉末を 30 重量%とを N-メチルピロリドンに溶解分散させたものを負極の先に塗布した面に 200 メ  
20 ッシュのスクリーン印刷機で塗布し、先に塗布した正極の面を貼り合わせて乾燥させた。これ以外は実施例 1 と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。実施例 1 において接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量%と平均径 0.01  $\mu\text{m}$  のアルミナ粉末を 9 重量%と平均径 0.5  $\mu\text{m}$  の鉄粉末を 1 重量%とを N-メチルピロリ  
25 ドンに溶解分散させたものを使用した以外は全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。



## 実施例 27.

接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを10重量%と平均径1  
μmのカーボン粉末を50重量%とをN-メチルピロリドンに溶解分散  
させたものを両電極の片面に400メッシュのスクリーン印刷機で塗布  
5 し、乾燥させた。さらに、接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデン  
を10重量%と平均径0.5μmの炭化ケイ素粉末を30重量%とをN-  
メチルピロリドンに溶解分散させたものを負極の先に塗布した面に2  
00メッシュのスクリーン印刷機で塗布し、先に塗布した正極の面を貼  
り合わせて乾燥させた。これ以外は実施例1と全く同様にして電極、電  
10 池を組み立てて、評価を行った。

## 実施例 28.

接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを10重量%と平均径1  
μmの鉄粉末を20重量%とをN-メチルピロリドンに溶解分散させた  
ものを両電極の片面に400メッシュのスクリーン印刷機で塗布し、乾  
15 燥させた。さらに、接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを10  
重量%と平均径0.5μmのポリメタクリル酸メチル粉末を5重量%と  
をN-メチルピロリドンに溶解分散させたものを負極の先に塗布した面  
に200メッシュのスクリーン印刷機で塗布し、先に塗布した正極の面  
を貼り合わせて乾燥させた。これ以外は実施例1と全く同様にして電極、  
20 電池を組み立てて、評価を行った。

## 実施例 29.

接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデンを10重量%と平均径1  
μmのカーボン粉末を50重量%とをN-メチルピロリドンに溶解分散  
させたものを両電極の片面に400メッシュのスクリーン印刷機で塗布  
25 し、乾燥させた。さらに、接着性樹脂溶液としてポリフッ化ビニリデン  
を10重量%と平均径0.5μmのポリメタクリル酸メチル粉末を5重

量%とをN-メチルピロリドンに溶解分散させたものを負極の先に塗布した面に200メッシュのスクリーン印刷機で塗布し、先に塗布した正極の面を貼り合わせて乾燥させた。これ以外は実施例1と全く同様にして電極、電池を組み立てて、評価を行った。

5 実施例30.

実施例1と同様に正極及び負極及び接着性樹脂溶剤を作成した後、正極を50mm×50mm、負極を55mm×55mmに切り出した。この負極の片面に接着性樹脂溶液をスクリーン印刷機で塗布し、正極の一方の面を接着した。ついで、新たな負極の一方の面に接着性樹脂溶液を塗布し、先に接着した正極の他方の面に接着させた。この工程を6回繰り返して、積層した電池体を構成した後、電池体を加圧しながら乾燥し、接着性樹脂層を介して正極及び負極を交互に接着した平板状積層構造電池を得た。この電池体について、実施例1と同様に電池特性を評価した。

10 実施例31.

15 実施例1と同様に正極及び負極及び接着性樹脂溶剤を作成した後、正極を50mm×50mm、負極を55mm×55mmに切り出した。この正極の片面に接着性樹脂溶液をスクリーン印刷機で塗布し、その上に負極の一方の面を接着させた。ついで、新たな正極の一方のセパレータ面に接着性樹脂溶液を塗布し、先に接着した負極の他方の面に接着させた。この工程を6回繰り返して、積層した電池体を構成した後、電池体を加圧しながら乾燥し、接着性樹脂層を介して正極及び負極を交互に接着した平板状積層構造電池を得た。この電池体を実施例1と同様に電池特性を評価した。

20

実施例32.

25 実施例1と同様に正極及び負極及び接着性樹脂溶剤を作成した後、正極を300mm×50mm、負極を305mm×55mmに切り出した。

この負極の片面に接着性樹脂溶液をスクリーン印刷機で塗布し、この負極の一端を一定量折り、その中央に正極を挟んでラミネータに通した。引き続いて、正極と負極を重ねあわせてからラミネータを通した。その後、負極の、先に接着性樹脂溶液を塗布した面と反対の面に接着性樹脂溶液を塗布し、引き続いて長円状に巻き込んでいった。

巻き上げた長円状の電池体を加圧しながら乾燥し、接着性樹脂層を介して正極及び負極を交互に接着した平板状巻型構造電池を得た。この電池体を実施例 1 と同様に電池特性を評価した。

実施例 3 3 .

10 実施例 1 と同様に正極及び負極及び接着性樹脂溶剤を作成した後、正極を 3 0 0 mm×5 0 mm、負極を 3 0 5 mm×5 5 mmに切り出した。このセパレータの片面に接着性樹脂溶液をスクリーン印刷機で塗布し、この正極の一端を一定量折り、折り目の中央部に負極を挟んだ。引き続いて正極と負極とを重ねあわせてからラミネータを通した。その後、正極の、先に接着性樹脂溶液を塗布した面と反対の面に接着性樹脂溶液を塗布し、引き続いて長円状に巻き込んでいった。

巻き上げた長円状の電池体を加圧しながら乾燥し、接着製樹脂層を介して正極及び負極を交互に接着した平板状巻型構造電池を得た。この電池体を実施例 1 と同様に電池特性を評価した。

20 実施例 3 4 .

実施例 1 と同様に正極及び負極及び接着性樹脂溶剤を作成した後、正極を 5 0 mm×5 0 mm、負極を 5 5 mm×5 5 mmに切り出した。負極の面にロールコートにより、ギャップを調節して実施例 1 とほぼ同等の塗布厚さになるように接着性樹脂溶液を塗布して正極と負極とを接合した。これを乾燥機を用いて、8 0 °Cで 1 時間乾燥し、正極及び負極を接着した単層の電極体よりなる電池体を得た。この電池体を実施例 1 と

同様にして電池特性を評価した。

#### 実施例 3 5.

- 実施例 1 と同様に正極及び負極及び接着性樹脂溶剤を作成した後、正極を 5 0 mm×5 0 mm、負極を 5 5 mm×5 5 mmに切り出した。負極の面にグラビア印刷機により、ギャップを調節して実施例 1 とほぼ同等の塗布厚さになるように接着性樹脂溶液を塗布して正極と負極とを接合した。これを乾燥機を用いて、8 0℃で1時間乾燥し、正極及び負極を接着した単層の電極体よりなる電池体を得た。この電池体を実施例 1 と同様にして電池特性を評価した。

#### 10 実施例 3 6.

- 実施例 1 と同様に正極及び負極及び接着性樹脂溶剤を作成した後、正極を 5 0 mm×5 0 mm、負極を 5 5 mm×5 5 mmに切り出した。負極の面にドクターブレード法塗布機により、ギャップを調節して実施例 1 とほぼ同等の塗布厚さになるように接着性樹脂溶液を塗布して正極と負極とを接合した。これを乾燥機を用いて、8 0℃で1時間乾燥し、正極及び負極を接着した単層の電極体よりなる電池体を得た。この電池体を実施例 1 と同様にして電池特性を評価した。

#### 実施例 3 7.

- 実施例 1 と同様に正極及び負極及び接着性樹脂溶剤を作成した後、正極を 5 0 mm×5 0 mm、負極を 5 5 mm×5 5 mmに切り出した。負極の面にバーコートにより、ギャップを調節して実施例 1 とほぼ同等の塗布厚さになるように接着性樹脂溶液を塗布して正極と負極とを接合した。これを乾燥機を用いて、8 0℃で1時間乾燥し、正極及び負極を接着した単層の電極体よりなる電池体を得た。この電池体を実施例 1 と同様にして電池特性を評価した。

以上、作成した電極及び電池の接着強度測定結果及び1 Cにおける充

放電の放電容量を表1から表9に示した。表1の接着性樹脂を変えたときの各充放電電流に対する放電容量を示した図を第3図から第4図にまとめた。実施例1及び2と比較例1及び2とを比較することにより、ファイラーを接着性樹脂溶液に添加することにより、放電容量、特に高負荷  
5 においての値が向上することがわかる。

表1

項目	接着剤種類				ピール強度 gf/cm	放電容量 mAh(1C)
	樹脂	ファイラー	重量比率	ファイラー-粒径		
実施例1	PVDF	アルミナ	1:1	0.01	50	60
比較例1	PVDF	なし			100	20
実施例2	PVA	アルミナ	2:5	0.01	70	60
比較例2	PVA	なし			-100	30

15 表2にはアルミナファイラーの平均径を変化させたときの結果、およびさらに粒径の小さいシリカファイラーに対する結果を示した。これらの結果を第5図にまとめ、添加するアルミナファイラーの粒径を変化させたときのピール強度と放電容量を示した。粒径が1  $\mu$ m以下ではピール強度はやや減少するが、実用上問題はなかった。逆に平均粒径が1  $\mu$ mより  
20 大きくなると、接着性樹脂層の空孔体積が減少するため、放電容量が減少する傾向があることがわかった。

表 2

項目	接着剤種類				ピール強度 gf/cm	放電容量 mAh(1C)
	樹脂	フィラー	重量比率	フィラー粒径		
実施例1	PVDF	アルミナ	1:1	0.01	50	60
実施例3	PVDF	アルミナ	1:1	0.1	60	55
実施例4	PVDF	アルミナ	1:1	1	65	50
実施例5	PVDF	シリカ	1:1	0.007	45	60
比較例3	PVDF	アルミナ	1:1	10	60	25

- 5
- 10 表3にアルミナフィラーの接着性樹脂に対する比率を変化させたときの結果を示した。この結果を空孔体積分率に対するピール強度と電池容量にまとめたものを第6図に示した。樹脂に対するフィラーの比率を変化させることにより、フィラーが形成する空孔体積中の接着性樹脂割合が変化するので、接着性樹脂層の空孔体積が変化する。この空孔体積分
- 15 率が20%以下になると、接着性樹脂層のイオンパスが減少するため、放電容量が明らかに低下する。逆に接着強度は空孔体積分率が増加するほど低下する傾向があり、80%以上になるとフィラーの量が多すぎるため、接着性樹脂の量が減少してしまい、接着強度が極端に下がってしまうことがわかった。

表 3

項目	接着剤種類				固形分体積 分率(%)	空孔体積 分率(%)	ピール強度 gf/cm	放電容量 mAh(1C)
	樹脂	フィラー	重量比率	フィラー粒径				
実施例1	PVDF	アルミナ	1:1	0.01	50	50	70	62
実施例6	PVDF	アルミナ	2:1	0.01	70	30	85	58
実施例7	PVDF	アルミナ	1:5	0.01	30	70	60	65
比較例4	PVDF	アルミナ	10:1	0.01	90	10	100	20
比較例5	PVDF	アルミナ	1:10	0.01	10	90	20	65

表 4 には形成された接着性樹脂層の厚みを変化させたときの結果をまとめた。この厚みに対するピール強度と放電容量の値を第 7 図に示した。塗布厚みが 50  $\mu\text{m}$  以下では接着性樹脂層が電極の凹凸による隙間を埋めており、かつイオン伝導性が阻害されていないために、放電容量が大きく得られているが、50  $\mu\text{m}$  を越えるとイオンパスが長くなりすぎるため、ここが抵抗になってしまい、徐々に放電容量が低下することがわかる。接着性樹脂層の厚みが約 200  $\mu\text{m}$  になると放電容量の低下がおよそ 50 % にまで及ぶことがわかる。

表 4

項目	接着剤種類				厚み $\mu\text{m}$	ピール強度 gf/cm	放電容量 mAh(1C)
	樹脂	フィラー	重量比率	フィラー粒径			
実施例 1	PVDF	アルミナ	1:1	0.01	20	70	60
実施例 8	PVDF	アルミナ	1:1	0.01	50	70	58
実施例 9	PVDF	アルミナ	1:1	0.01	100	70	55
実施例 10	PVDF	アルミナ	1:1	0.01	150	70	50
実施例 11	PVDF	アルミナ	1:1	0.01	10	60	60
実施例 12	PVDF	アルミナ	1:1	0.01	200	70	30

表5にはフィラーの材質を変化させたときの結果を示した。これら様々な材質を用いても同様の効果があることが示された。特に、無機化合物、ポリマーで効果が大きいことが示された。

5

表5

項目	接着剤種類				ピール強度 gf/cm	放電容量 mAh(1C)
	樹脂	フィラー	重量比率	フィラー粒径		
実施例1	PVDF	アルミナ	1:1	0.01	50	60
実施例13	PVDF	シリカ	1:1	0.01	50	60
実施例14	PVDF	炭化ケイ素	1:3	0.5	80	50
実施例15	PVDF	炭化木素	1:3	0.5	80	50
実施例16	PVDF	窒化ケイ素	1:3	0.5	80	50
実施例17	PVDF	PMMA	2:1	0.5	80	50

10

表6には2種類のフィラーを混合させた場合の結果を示した。このように様々な組み合わせでフィラーを混合させても、同様の効果があることがわかる。特に、導電材を含まない材料で効果が大きいことが示された。

15



表 6

項目	接着剤種類								ピール強度 gf/cm	放電容量 mAh(1C)
	接着性樹脂		フィラー-1			フィラー-2				
	材質	重量比率	材質	重量比率	平均径	材質	重量比率	平均径		
実施例1	PVDF	1	アルミナ	1	0.01	なし	0	0	50	60
実施例18	PVDF	1	アルミナ	0.9	0.01	アルミナ	0.1	1	55	55
実施例19	PVDF	1	アルミナ	0.5	0.01	シリカ	0.5	0.01	50	60
実施例20	PVDF	1	アルミナ	0.9	0.01	シリカ	0.1	0.5	55	55
実施例21	PVDF	1	アルミナ	0.9	0.01	PMMA	0.1	0.5	55	55
実施例22	PVDF	1	アルミナ	0.9	0.01	炭化ケイ素	0.1	0.5	55	55
実施例23	PVDF	1	炭化ケイ素	0.5	0.5	PMMA	0.5	0.5	80	55

表 7 には接着性樹脂層として、導電性フィラーを含む接着性樹脂層（電極表面層）の間に絶縁性フィラーを含む接着性樹脂層（中間層）を設けた 3 層接着性樹脂層を設けた場合の結果を示した。このように様々の導電性フィラーと絶縁性フィラーとの組み合わせでも、同様の効果があることがわかる。

表 7

項目	接着剤種類										ピール 強度 gf/cm	放電 容量 mAh(1C)
	接着性樹脂層(中間層)					接着性樹脂層(電極表面層)						
	接着性樹脂		フィラー			接着性樹脂		フィラー				
	材質	重量比率	材質	重量比率	平均径	材質	重量比率	材質	重量比率	平均径		
実施例1	PVDF	1	アルミナ	1	0.01	なし					50	60
実施例24	PVDF	1	アルミナ	1	0.01	PVDF	1	鉄	1	0.5	55	50
実施例25	PVDF	1	アルミナ	1	0.01	PVDF	1	炭素	1	1	55	50
実施例26	PVDF	1	炭化ケイ素	1	0.5	PVDF	1	鉄	1	0.5	80	45
実施例27	PVDF	1	炭化ケイ素	1	0.5	PVDF	1	炭素	1	1	80	45
実施例28	PVDF	1	PMMA	1	0.5	PVDF	1	鉄	1	0.5	80	45
実施例29	PVDF	1	PMMA	1	0.5	PVDF	1	炭素	1	1	80	45

表 8 には様々な電池構造における電池特性試験の結果を示した。このように電池構造を変化させても電池構造に関係なく、良好な電池特性が得られることがわかった。

5

表 8

項目	接着剤種類				電池構造	放電容量 mAh(1C)
	樹脂	フィラー	重量比率	フィラー粒径		
実施例 1	PVDF	アルミナ	1:1	0.01	平板状単層電池	60
実施例 30	PVDF	アルミナ	1:1	0.01	平板状積層電池	360
実施例 31	PVDF	アルミナ	1:1	0.01	平板状積層電池	360
実施例 32	PVDF	アルミナ	1:1	0.01	平板状巻型電池	360
実施例 33	PVDF	アルミナ	1:1	0.01	平板状巻型電池	360

10

表 9 には接着性樹脂溶液の塗布方法を変化させたときの電池特性試験の結果を示した。表 9 に示したように、塗布方法を変化させても、塗布量がほぼ一定であれば、塗布方法に関係なく、良好な電池特性が得られることがわかった。

15

表 9

項目	接着剤種類				接着剤塗布方法	放電容量 mAh(1C)
	樹脂	フィラー	重量比率	フィラー粒径		
実施例 1	PVDF	アルミナ	1:1	0.01	スクリーン印刷	60
実施例 34	PVDF	アルミナ	1:1	0.01	ロールコーター	60
実施例 35	PVDF	アルミナ	1:1	0.01	グラビア印刷	60
実施例 36	PVDF	アルミナ	1:1	0.01	ドクタープレート	60
実施例 37	PVDF	アルミナ	1:1	0.01	バーコート	60

20

25

産業上の利用可能性

この発明による電池は、携帯用電子機器の二次電池等に用いられ、電池の性能向上とともに小型・軽量化が可能となる。

## 請 求 の 範 囲

1. 電極活物質を有する正極及び負極と、電解質を含む電解液と、上記正極を一方の側に、負極を他方の側に配置し、上記正極と負極のうち少なくとも一方を接合した接着性樹脂層とを有する電池体を備え、この
- 5 接着性樹脂層が、少なくとも1層からなるとともにフィラーを含むことを特徴とする電池。
2. 電解質がリチウムイオンを含む有機電解質であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の電池。
3. フィラーの平均径が、正極及び負極が有する電極活物質の粒子径
- 10 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の電池。
4. フィラーの平均径が、 $1\mu\text{m}$ 以下の範囲であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の電池。
5. 接着性樹脂層の単位体積あたりの接着性樹脂体積比率とフィラー体積比率の和が、1未満であることを特徴とする請求の範囲第1項に記
- 15 載の電池。
6. 接着性樹脂層の単位体積あたりの接着性樹脂体積比率とフィラー体積比率の和が、0.2以上0.8以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の電池。
7. フィラーの材質は、不導体または半導体の少なくとも1つを含む
- 20 ことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の電池。
8. 接着性樹脂層は、導電性のフィラーを含む層と、不導体または半導体のフィラーの少なくとも1つを含む層とを有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の電池。
9. 接着性樹脂層は、正極と負極の凹凸を埋め込むように構成したこ
- 25 とを特徴とする請求の範囲第1項に記載の電池。
10. 電池体は、正極と接着性樹脂層と負極とが各々単層からなる電

極体を複数個積層した積層体であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の電池。

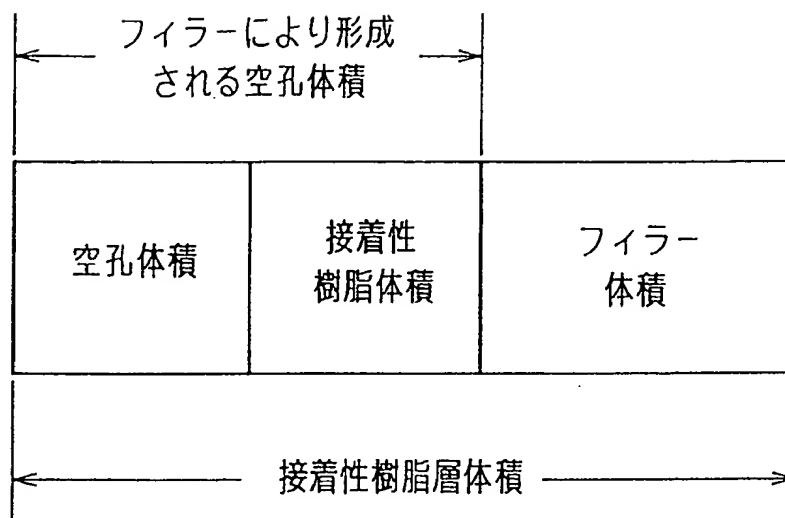
1 1. 積層体は、正極と負極が、複数の接着性樹脂層間に交互に配置された構成のものであることを特徴とする請求の範囲第 1 0 項に記載の電池。

1 2. 積層体は、正極と負極が、複数の接着性樹脂層間に交互に配置され、かつ巻き上げられた構成のものであることを特徴とする請求の範囲第 1 0 項に記載の電池。

1 3. 積層体は、正極と負極が、複数の接着性樹脂層間に交互に配置され、かつ折り畳まれた構成のものであることを特徴とする請求の範囲第 1 0 項に記載の電池。

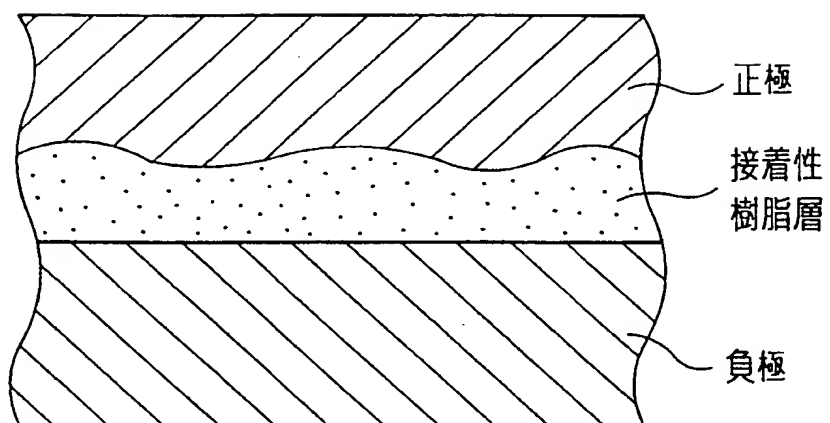
1/7

## 第 1 図



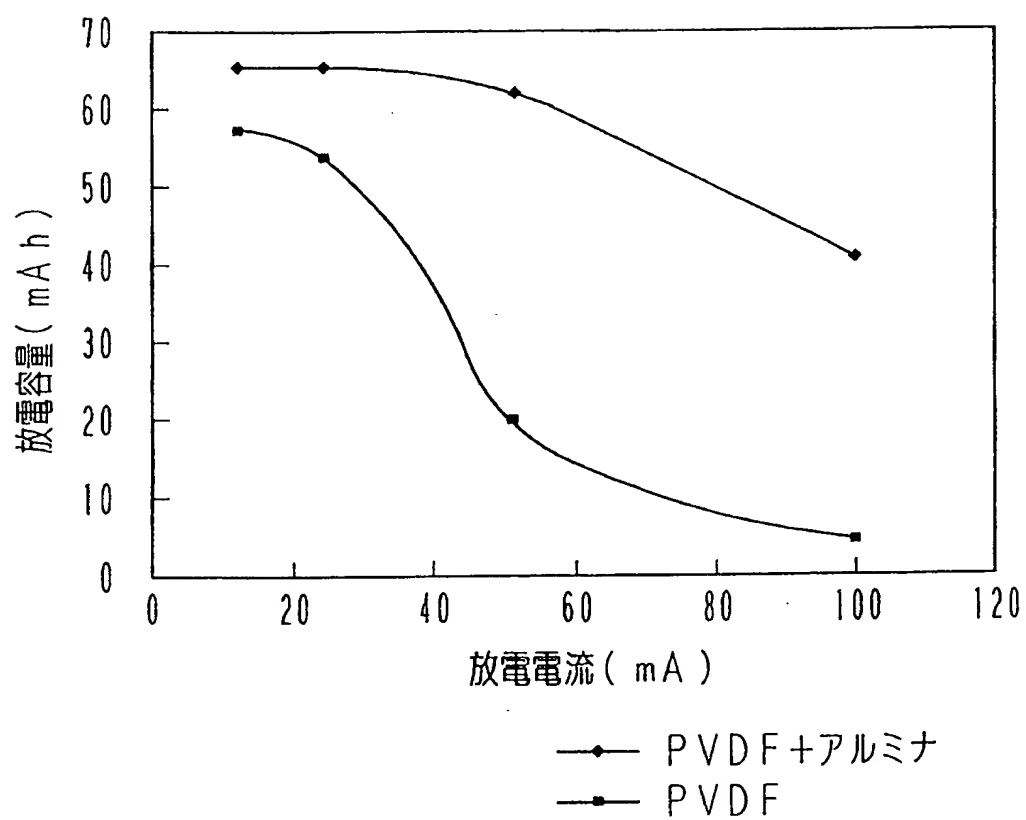
2/7

第 2 圖



3/7

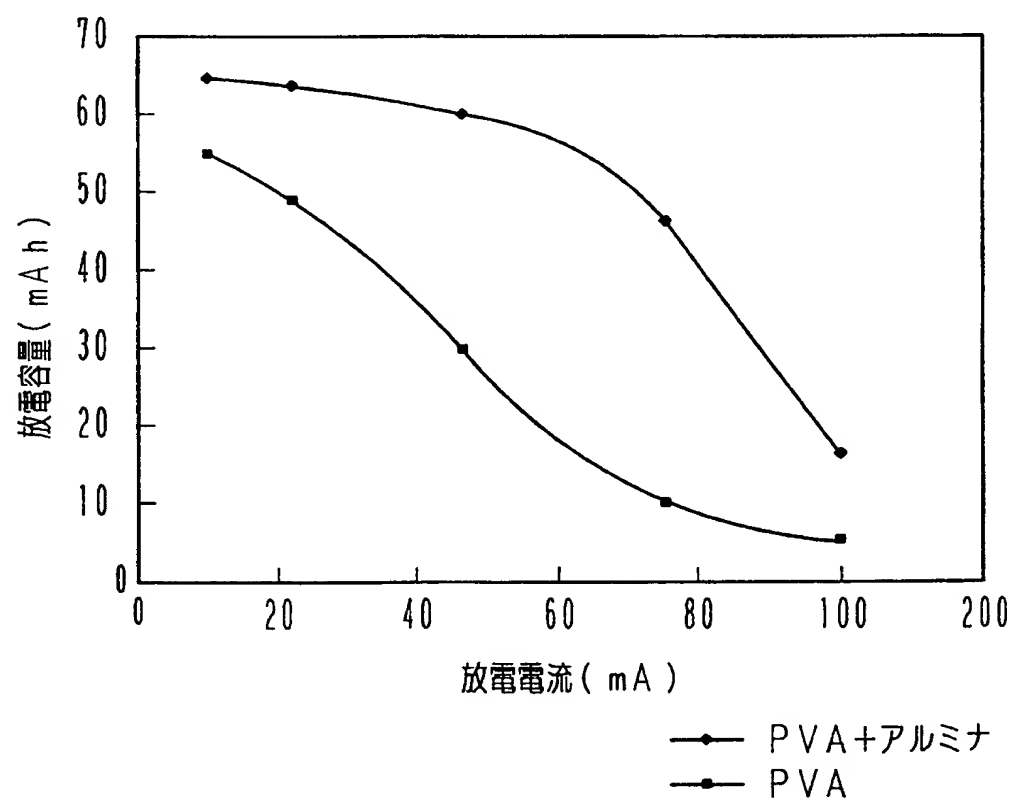
第 3 図



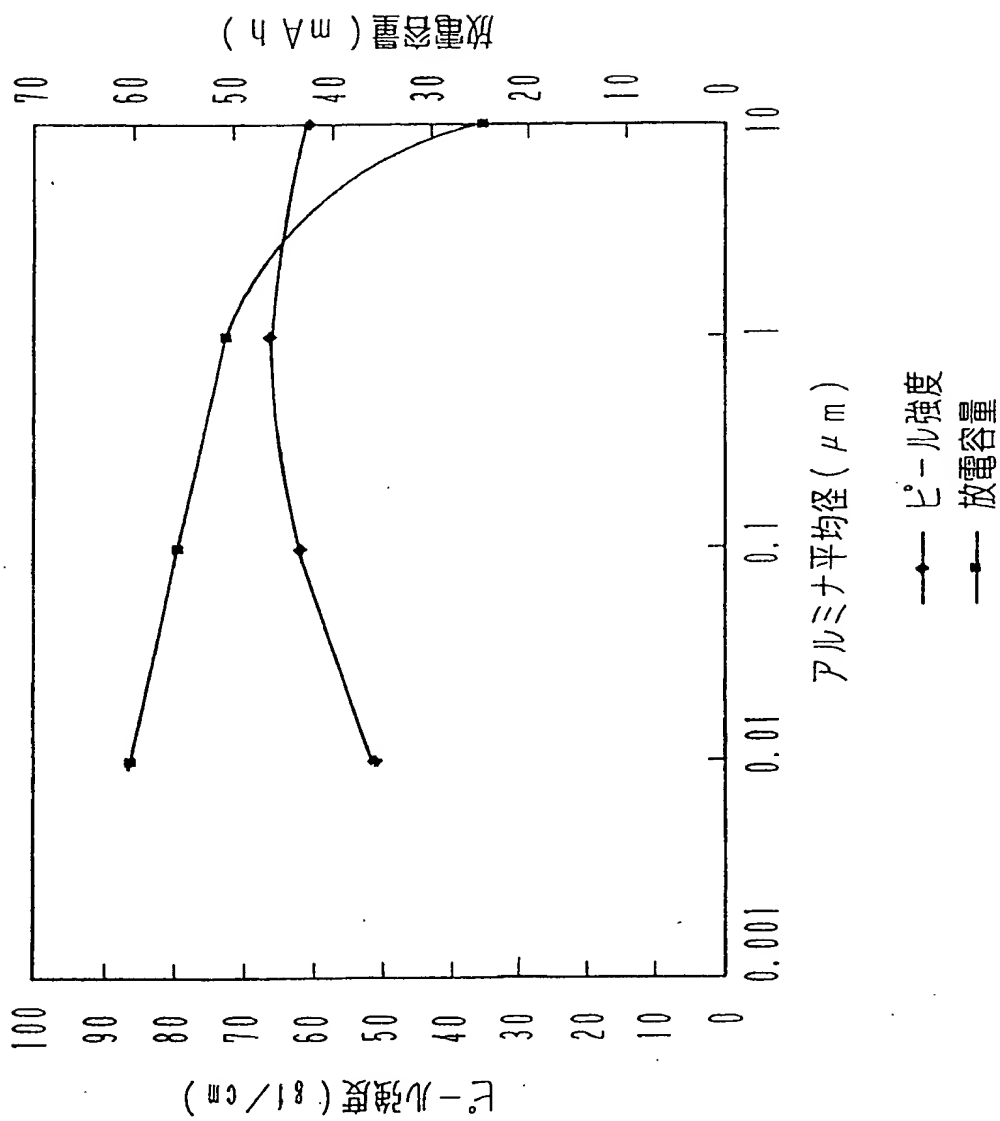


4/7

第 4 図

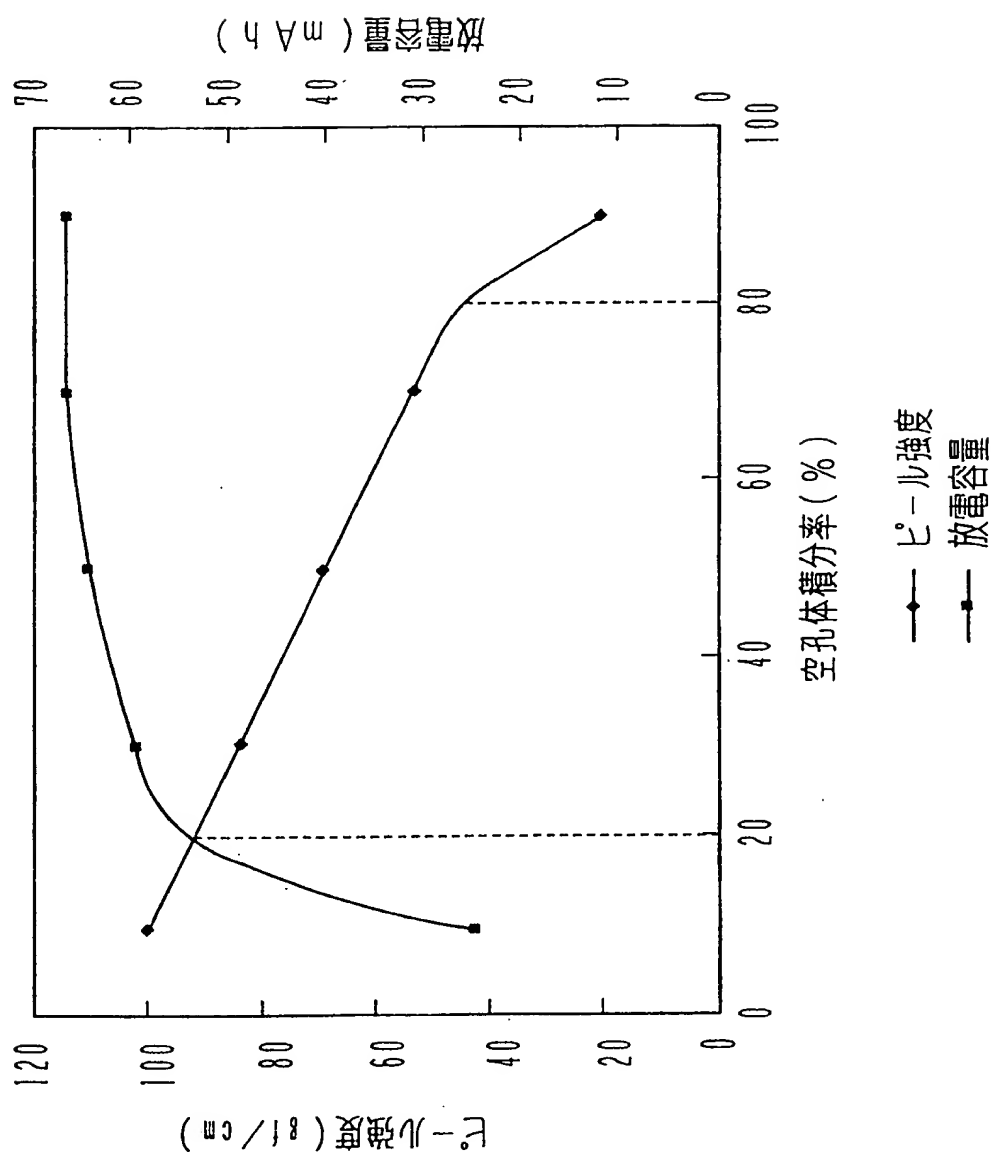


第 5 図



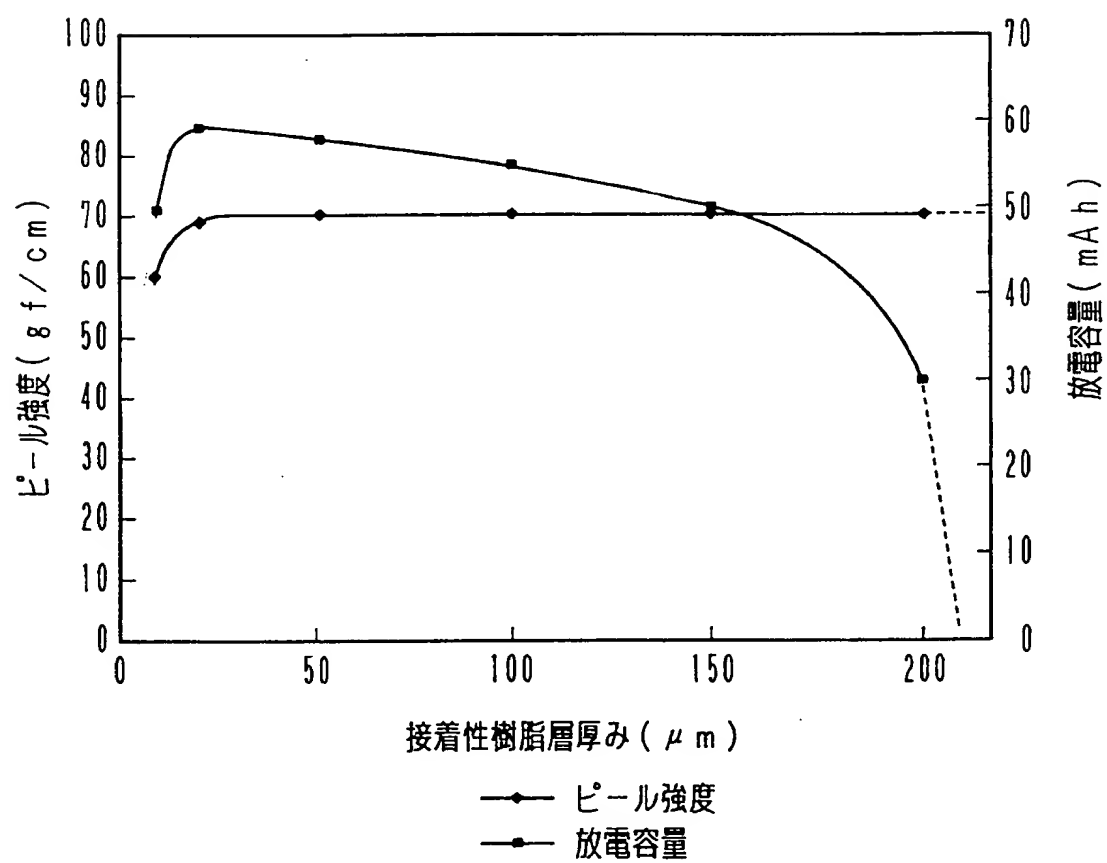
6/7

第 6 図



7/7

第 7 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00248

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> H01M10/40, 6/06, 6/14, 6/18, 10/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> H01M10/40, 6/06-18, 10/30, 2/16, 2/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1998	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 9-500485, A (Bell Communications Research, Inc.), January 14, 1997 (14. 01. 97) & WO, 9515589, A	1, 2, 5-7, 9-13 3, 4, 8
X A	JP, 6-52891, A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd., Otsuka Chemical Co., Ltd.), February 25, 1994 (25. 02. 94) (Family: none)	1, 2, 5-9 3, 4, 10-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
March 20, 1998 (20. 03. 98)Date of mailing of the international search report  
March 31, 1998 (31. 03. 98)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> H01M 10/40, 6/06, 6/14, 6/18, 10/30

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> H01M 10/40, 6/06-18, 10/30, 2/16, 2/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 9-500485, A (ベル コミュニケーションズ リサーチ, インコーポレイテッド), 14. 1月. 1997 (14. 01. 97) & WO, 9515589, A	1, 2, 5-7, 9-13 3, 4, 8
X A	JP, 6-52891, A (新神戸電機株式会社, 大塚化学株式会社), 25. 2月. 1994 (25. 02. 94), (ファミリーなし)	1, 2, 5-9 3, 4, 10-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 03. 98

国際調査報告の発送日

31.03.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉水 純子

4K

7738

電話番号 03-3581-1101 内線 3435